

# iMat<sup>2025</sup>



Conference Program

## The 14<sup>th</sup> International Conference on Materials Engineering and Metallurgy

December 16<sup>th</sup> and 17<sup>th</sup>, 2025

University of Tehran

# SCOPES

1

- Physical and Mechanical Metallurgy
- Materials Modeling and Simulation
- Metal Forming
- Polymeric Materials
- Mechanics of Materials and Composites
- Powder Metallurgy
- Materials Engineering, Metallurgy, Ethics and Governance
- Casting and Solidification
- Artificial Intelligence in Materials Engineering
- Innovation and Entrepreneurship in Materials Science
- Surface Engineering and Corrosion
- Biomaterials and Materials in Medicine
- Additive Manufacturing (3D and 4D Printing)
- Ceramic Materials
- Materials for Energy and Environment
- Electronic Materials
- Extractive Metallurgy and Mining
- Advanced and Smart Materials
- Nanomaterials and Nanostructures
- Welding and Joining Technologies

## IMPORTANT DATES

Extended Abstract Submission Deadline	28	November	2025
Abstract Acceptance Notification	04	December	2025
Conference Start Date	16	December	2025
Conference End Date	17	December	2025



## SUSTAINABLE MATERIALS AND GREEN METALLURGY

Faculty of Metallurgy & Materials Engineering  
University of Tehran

# COMMITTEES

2

## IManaging Committee



President of IMMES  
Prof. Shahram Raygan



Chair  
Dr. Farzad Khodabakhshi



Executive Chair  
Dr. Mohammad Mokmeli

## IScientific Committee & Area Coordinator



Prof. Mahmood Nili  
Ahmadabadi  
University of Tehran/Iran



Prof. Shahram Raygan  
University of Tehran  
Iran



Dr. Farzad Khodabakhshi  
University of Tehran  
Iran



Dr. Mohammad Mokmeli  
University of Tehran  
Iran



Dr. Mehdi Malekan  
University of Tehran  
Iran



Dr. Hamed Mirzadeh  
Soltanpour  
University of Tehran/Iran



Dr. Syrus Zamani  
University of Tehran  
Iran



Dr. Reza Miresmaeili  
Tarbiat Modares  
University/Iran



Prof. Saeed Sheibani  
University of Tehran  
Iran



Prof. Hamid Khorsand  
Toosi University of  
Technology/Iran



Dr. Seyed Ali Asghar  
Akbari Mousavi  
University of Tehran/Iran



Prof. Mohammad Habibi  
Parsa  
University of Tehran/Iran



Dr. Reza Soltani  
University of Tehran  
Iran



Dr. Alireza Babaei  
University of Tehran  
Iran



Dr. Rouhollah Mehdinavaz  
Aghdam  
University of Tehran/Iran



Dr. Fatemeh Sadat  
Pishbin  
University of Tehran/Iran

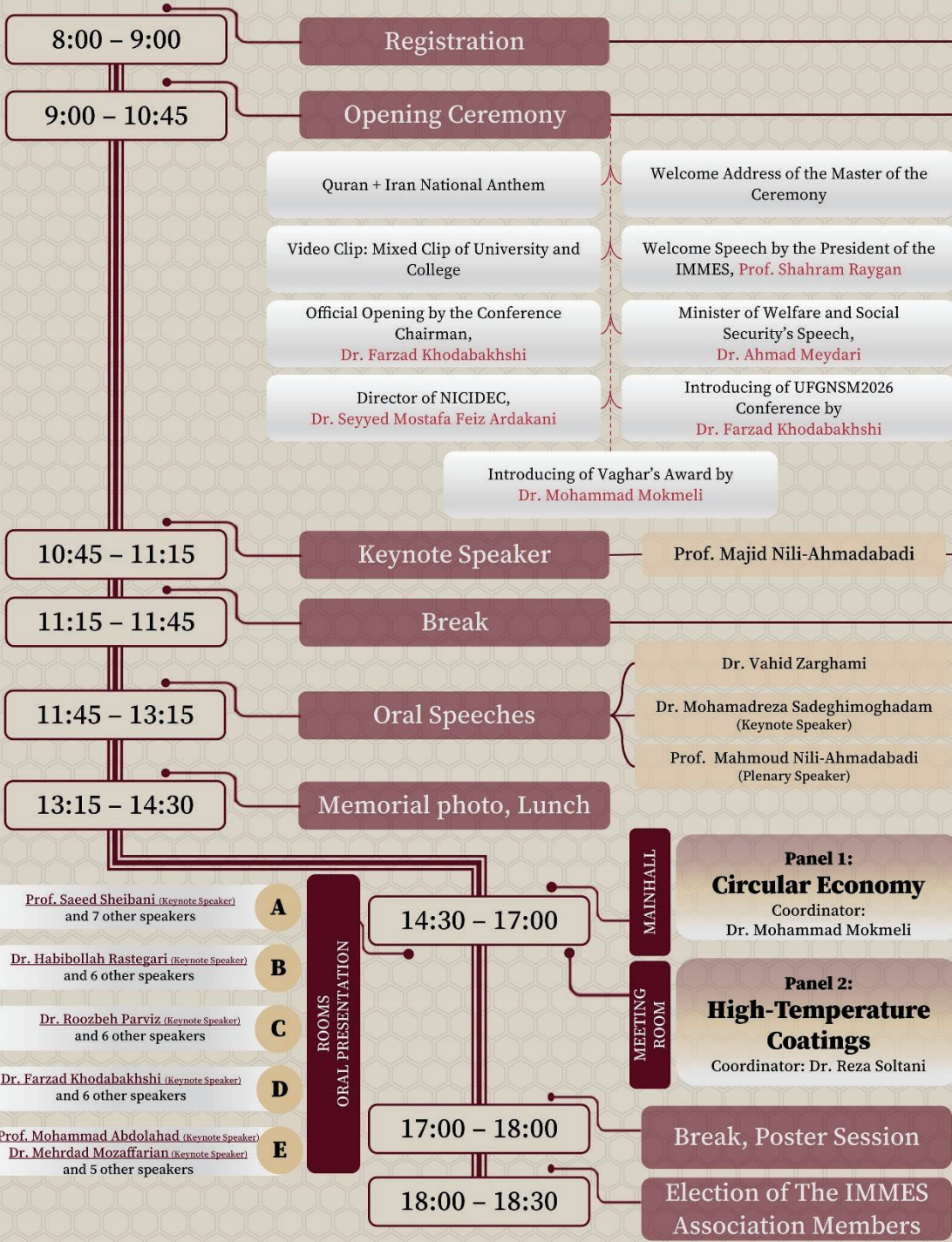


Dr. Ramin Ebrahimi  
University of Shiraz  
Iran

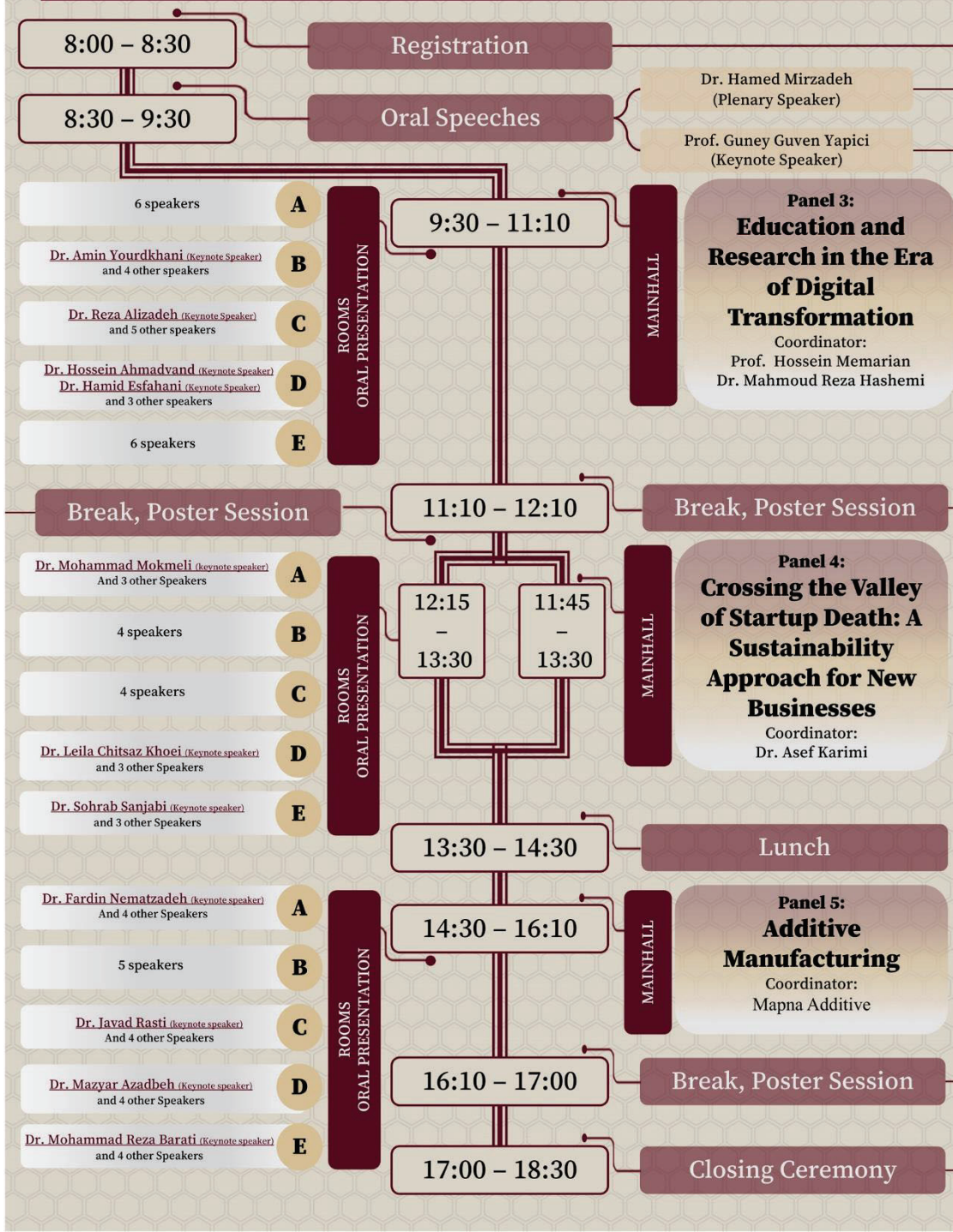


Dr. Hassan Farhangi  
University of Tehran  
Iran

# DAY 1 Tue. 16<sup>th</sup> December 2025 | 25<sup>th</sup> Azar 1404 3



# DAY 2 Wed. 17<sup>th</sup> December 2025 | 26<sup>th</sup> Azar 1404 4



# SPEAKERS

5

## I Plenary Lectures



Materials Engineering Perspectives on Shape Memory Alloys

Prof. Mahmoud Nili-Ahmadabadi

Tue, Dec 16<sup>th</sup>, 2025 | 12:35 - 13:15 | Main Hall



Advanced Steels and High-Entropy Alloys with Superior Strength-Ductility Synergy

Dr. Hamed Mirzadeh

Wed, Dec 17<sup>th</sup>, 2025 | 8:30 - 9:00 | Main Hall

## I General Keynote Speakers



Small Data, Big Impact: A Roadmap to AI in Materials Science and Engineering

Prof. Majid Nili-Ahmadabadi

Tue, Dec 16<sup>th</sup>, 2025 | 10:45 - 11:15 | Main Hall



Advanced Materials Development Document

Dr. Vahid Zarghami

Tue, Dec 16<sup>th</sup>, 2025 | 11:45 - 12:05 | Main Hall



Global Base Metals Business Trends for the Coming Years

Dr. Mohamadreza Sadeghimoghadam

Tue, Dec 16<sup>th</sup>, 2025 | 12:05 - 12:35 | Main Hall

# SPEAKERS

6

## Keynote Lectures



From Magnetite to Hematite: Adapting the Pelletization Process Under Resource Constraints

Prof. Saeed Sheibani

Tue, Dec 16<sup>th</sup>, 2025 | 10:45 – 11:15 | Room A



Investigation of the Abrasive Wear Behavior of New Design Steel Liners in the Slag Concentrating Mill of the Sarcheshmeh Copper Complex

Dr. Habibollah Rastegari

Tue, Dec 16<sup>th</sup>, 2025 | 14:30 – 14:55 | Room B



Enhanced Hydrogen Storage Properties of Mg via In-situ Formation of Catalysts

Dr. Roozbeh Parviz

Tue, Dec 16<sup>th</sup>, 2025 | 14:30 – 15:00 | Room C



Functionally Graded Materials by Multi-Layer Friction Surfacing (MLFS) Additive Manufacturing

Dr. Farzad Khodabakhshi

Tue, Dec 16<sup>th</sup>, 2025 | 14:30 – 15:00 | Room D



Using Silicon Nanowires for Wireless Electrochemotherapy

Prof. Mohammad Abdolahad

Tue, Dec 16<sup>th</sup>, 2025 | 14:30 – 15:00 | Room E

# SPEAKERS

7



Investigation of the electrochemical behavior of synthesized bismuth oxychloride in order to use it in the capacitive deionization process

Dr. Mehrdad Mozaffarian

Tue, Dec 16<sup>th</sup>, 2025 | 15:00 - 15:20 Room E



Metal Additive Manufacturing (online)

Prof. Guney Guven Yapici

Wed, Dec 17<sup>th</sup>, 2025 | 9:00 - 9:30 Main Hall



A Multi-Faceted Approach to Boosting the PEC Performance of Liquid Phase Deposited Hematite Photoanodes

Dr. Amin Yourdkhani

Wed, Dec 17<sup>th</sup>, 2025 | 9:30 - 9:50 Room B



Using Severe Plastic Deformation to Improve Properties of Biodegradable Mg Alloys

Dr. Reza Alizadeh

Wed, Dec 17<sup>th</sup>, 2025 | 9:30 - 9:50 Room A



Piezoelectric and Ferroelectric Ceramics

Dr. Hossein Ahmadvand

Wed, Dec 17<sup>th</sup>, 2025 | 9:30 - 9:50 Room D

# SPEAKERS

8



Potential of ceramic nanogenerators in energy harvesting by flexible polymer ceramic hybrid nanofibrous transducers

Dr. Hamid Esfahani

Wed, Dec 17<sup>th</sup>, 2025 | 9:30 – 9:50 | Room D



Process Selection Approach for Recovering Gold and Silver from Bioleach Residue of a Copper Concentrate

Dr. Mohammad Mokmeli

Wed, Dec 17<sup>th</sup>, 2025 | 12:10 – 12:30 | Room A



The effect of process parameters on microstructure of coating produced by hybrid plasma electrolytic and electrophoretic method

Dr. Leila Chitsaz Khoei

Wed, Dec 17<sup>th</sup>, 2025 | 12:10 – 12:30 | Room B



A Review on the Effect of Core-Shell Structures in Enhancing the Wear Resistance of Infiltration Brazing Composite Coatings

Dr. Sohrab Sanjabi

Wed, Dec 17<sup>th</sup>, 2025 | 12:10 – 12: | Room E



Numerical and Experimental Investigation of SMAW Cladding of Inconel 625 Alloy on ASME SA387 Low Alloy Steel Part One: Investigation of the Effect of Residual Stresses

Dr. Fardin Nematzadeh

Wed, Dec 17<sup>th</sup>, 2025 | 14:30 – 14:50 | Room D

# SPEAKERS

9



Calibration of GTN Damage Model Parameters Using Taguchi Method and Analysis of Variance in Al-7.5%Mg Alloy

Dr. Javad Rasti

Wed, Dec 17<sup>th</sup>, 2025 | 14:30 - 14:50 | Room C



Lead-bronze powder-metallurgy bimetal liner with a low-carbon steel backing

Dr. Mazyar Azadbeh


Wed, Dec 17<sup>th</sup>, 2025 | 14:30 - 14:50 | Room D



Highly dispersed g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quantum dots/PEI-coated Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite fabricated by microwaved-assisted precipitation for biomedical application

Dr. Mohammad Reza Barati

Wed, Dec 17<sup>th</sup>, 2025 | 14:30 - 14:50 | Room E

 Tue, Dec  
16<sup>th</sup>, 2025 |  
14:30 - 17:00

**Circular Economy in the Mining and  
Metals Industries: Opportunities and  
Challenges**

 Main Hall



**Dr. Mohammad Mokmeli**  
Associate Professor, School  
of Metallurgy and Materials  
Engineering, University of  
Tehran



**Dr. Seyed Ali Ayazi**  
Director of Development  
and Circular Economy Lead  
at MIDHCO Holding



**Dr. Asghar Azadeh  
Ranjbar**  
Project Manager for Mineral  
Extraction from Tailings and  
Mine/Mining Industry  
Effluents at IMIDRO



**Eng. Tayebbeh Salehi**  
CEO of Noafarinan Elixir,  
Circular Economy  
Consultant for Mining and  
Metals Companies



**Dr. Fardin Eskaafi**  
Chair of the National Mirror  
Committee 323 on Circular  
Economy and Head of the  
Environment Department,  
Iran Khodro Company



**Dr. Lobat Zebardast**  
Associate Professor, Faculty  
of Environment, University  
of Tehran

📅 Wed, Dec  
17<sup>th</sup>, 2025 |  
11:45 - 13:30

**Crossing the Startup Death Valley: A Sustainability Approach for New Ventures**

📍 Main Hall



**Dr. Asef Karimi**  
Deputy for Technology Development, University of Tehran Science and Technology Park - CEO of DaraVentures Venture Capital Fund  
Chairman of the Board, NovinTech Venture Capital Fund (the investment arm of Bank Eqtasad Novin)



**Dr. Ali Akbar Farajadian**  
Former CEO of Sarir Accelerator, Ghadir Investment Holding; with a track record of launching over ten online and manufacturing businesses; experienced in import and export; consultant for establishing and developing sales organizations across various industries



**Dr. Mehran Karami**  
Former CEO of MCI Hub and Venture Partner at Hamrah Aval's Venture Capital Firm "Harkat Aval"; Board Member of Alomelk; Member of the Nowpa Entrepreneurship Center



**Dr. Meysam Shafiei**  
Faculty Member, University of Tehran  
Board Member, Iranian Association of Business Management

📅 Wed, Dec  
17<sup>th</sup>, 2025 |  
9:30 -11:15

**Education and Research in the Era of  
Digital Transformation**

📍 Main Hall



**Prof. Hossein Memarian**  
Full Professor, Faculty of Mining  
Engineering, University of Tehran



**Dr. Mahmoud Reza Hashemi**  
Associate Professor, Faculty of Electrical  
Engineering, University of Tehran

📅 Tue, Dec  
16<sup>th</sup>, 2025 |  
14:30 -16:30

**High-Temperature Materials  
and Coatings**

📍 Meeting  
Room



**Dr. Reza Soltani**  
Associate Professor, School  
of Metallurgy and Materials  
Engineering, University of  
Tehran



**Dr. Saeed Rastgari**  
Associate Professor, School  
of Metallurgy and Materials  
Engineering, Iran University  
of Science and Technology

📅 Wed, Dec  
17<sup>th</sup>, 2025 |  
14:30 -16:30

**Additive Manufacturing Technology  
for Industrial Parts Production  
(MAPNA Additive)**

📍 Main Hall



**Dr. Majid Bahmani**  
Director of Roein Sazeh  
Hooshmand



**Eng. Masoud Vatan Ara**  
Managing Director, Mapna  
Additive Co. (Additive  
manufacturing machines)



**Dr. Mohsen Badrossamay**  
Faculty member at Isfahan University  
of Technology



**Dr. Ahmad Foroozmher**  
Deputy CEO of Mapna Additive  
Co. (Additive manufacturing  
machines)

- A** Casting of Gray and Ductile Cast Irons (Production Process, Nodularization, Inoculation, Filtration) (Wed., Dec. 17 | 9:00–11:15, Seminar Room)
- B** Investigation of the effect of sulfur content and modification of sulfide inclusion morphology on resistance to HIC and SSC in steel pipes used in sour gas environments (Tue., Dec. 16 | 14:30–16:30, Seminar Room)
- C** Failure Mechanisms and Failure Analysis (Wed., Dec. 17 | 11:45–13:30, Seminar Room)
- D** Quality Steel Production Technology Using ESR (Wed., Dec. 17 | 14:30–16:30, Seminar Room)
- E** Introduction to Concepts and Approaches for Implementing Circular Economy in the Metal Industries (Wed., Dec. 17 | 9:30–11:15 & 11:45–13:30, Seminar Room)



**A**  
**Eng. Mohammad Ali Seifi**  
 Carburesilicon Company, Abadan



**B**  
**Dr. Ahmad Nazari**  
 Head of R&D, Esfarayen Industrial Complex



**C**  
**Dr. Hassan Farhangi**  
 (Faculty Member, University of Tehran)



**Dr. Hassan Ghorbani**  
 (Researcher, University of Tehran)



**D**  
**Dr. Hadi Mahmoudi**  
 Head of Melting Engineering, Esfarayen Industrial Complex



**E**  
**Dr. Hooman Farzami**  
 Innovation and Business Development Manager & Chairman of the Board, Exir

Day 1, December 16

## High-Temperature Coatings

High temperature alloys and coatings

**Dr. Ali Asghar Ebrahimi**

Effect of homogenization time on the microstructure of high entropy alloy Ni<sub>29.7</sub>Co<sub>30</sub>Al<sub>18</sub>Cr<sub>10</sub>Fe<sub>10</sub>W<sub>2</sub>B<sub>0.3</sub>

**AmirHossein Rezaie, Masoumeh Seifollahi, Seyed Mehdi Abbasi**

The Improvement of the Thermal Performance of a Copper Surface in Subcooled Pool Boiling by Applying a Thin SiO<sub>x</sub> Coating Using Atmospheric Cold Plasma

**Hamid Reza Mohammadi Sichani, Behnaz Hamrahi, Reza Tabarzadi**

Experimental investigation of the effect of laser shock Peening on residual stress and fatigue behavior of nickel-based superalloy Inconel 738

**Amin Hafezi, Meisam Bakhtiari, Majid Seyed Salehi**

## Extractive Metallurgy

Industrial-Scale Assessment of the Impact of Top Gas Scrubber Outlet Temperature on Natural Gas Consumption in the MIDREX Direct Reduction Process

**Farzad Baniasad Azad, Mojtaba Abbasi, Hamzeh Izadi, Seyed Mohammad Javad Yousefi, Hamzeh Negini**

Effect of Grinding Approaches on the Preparation of Hematite Concentrate

**Shayan Navaei, Saeed Sheibani, Leila Hosseini, Nader Esmaeili**

Investigation of the effect of temperature on cobalt electrowinning in sulfated environment with reverse pulse current

**Saeed Mahmoudi Hosseinabadi, Eskandar Keshavarz Alamdari, Taraneh Doosti**

Investigation of the Influence of Non-Metallic Inclusions on the Initiation and Growth of Lamination and HIC Defects in Pressure Equipment, Using an FFS Evaluation

**Farzad Pahnaneh**

Comparative Study of Iron Ore Reduction by Volatile Matter from Non-Coking Coal and Walnut Shell: Part II: Kinetic Analysis

**Hananeh Haji Mohammadi, Seyed Mohsen Mousavi Nejad, Vida Noorzad, Leila Rahimi**

Synthesis of cobalt nanoparticles by hydrometallurgical method from cobalt oxide used in thermal energy storage cells

**Mehrshad Farahani Jokar, Mehdi Pourabdoli, Atiyeh Sarmadi**

Transition from gray to green hydrogen in the Midrex direct reduction process and the application of artificial intelligence in this industry: A review of an operational case in Iran

**Mohammad Javad Yousefi**

Investigation of the Effect of Immersion Time in the SILAR Coating Process on the Morphology and Supercapacitive Behavior of Chromium Sulfide Thin Films

**Atabak Jodeyri, Soheil Mahdavi**

Preparation and characterization of a carbide composite coating using the Thermal Reactive Diffusion (TRD) method with mass-production capability for industrial applications

**Mohammad Mahdi GhaziAsgar, Sohrab Rezaei, Navid asgarian**

Investigation of the Effect of SiO<sub>2</sub> Additive on the Corrosion Behavior and Bioactivity of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Titanium

**Behnaz Hamrahi, Hamid Reza Mohammadi, Reza Tabarzadi**

## Extractive Metallurgy

The effect of plasma nitriding temperature on the surface properties of DIN 1.8509 steel

**AmirHossein Moradzadeh, Farzad Mahboubi**

The effect of gas plasma treatment on the wettability and surface properties of porous ceramic and polymeric coatings

**Sara Safari, Beniyamin Yarmand, Ali Khanlar Khani, Negin Khoshnood**

Study of Tribological Properties of Vanadium-Chromium Composite Coatings on W1 Steel on Pack Cementation Process by Thermoreactive Diffusion (TRD) Method

**Mina Dadkhah, Seyed Abdolkarim Sajjadi**

## Materials for Energy

Effect of Boron Impurities on the Electrochemical Hydrogen Storage Performance of Graphene Oxide-Coated Nickel Foam

**Mohammad Reza Asadi, Hossein Aghajani**

Ni<sub>2</sub>P Electrocatalyst Supported on Carbon Cloth: An Investigation of Its Electrochemical Activity for Hydrogen Evolution in Water

**Mohammad Bagheriyeh, Parmida Tiwai, Shahram Raygan**

Microstructure and Hydrogen Storage Properties of the Non-Equiatomic TiVCrFeZr High-Entropy Alloy

**Mobin Mazloomi, Hamed Shahmir**

Electrochemical deposition of the Ni@MIL-88B(Fe) High-performance electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction (HER)

**AmirAli Farmani, Farzad Nasirpouri**

Microstructural Characterization and Supercapacitive Performance of Amorphous and Crystalline Nickel Molybdate

**Kian Yousefipour**

Development of a Ni-Mn-P Electrocatalyst Surface Engineered with a Nanosheet Structure on Nickel Foam for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction Performance

**Ali Talebi, Rokhsareh Abedi, Tohid Hosseinzadeh, Ghasem Barati Darband**

Microstructure Control via Experimental-Numerical Melt Pool Engineering in Laser Powder Bed Fusion

**Mahyar Hassanabadi**

The optimal processing-parameter window of Inconel 939 superalloy for production using the laser powder bed fusion method

**Fatemeh Asghari, Mahsa Ghodsi, Mostafa Kalhor, Farzad Khodabakhshi, Mohsen Aliabadi**

Cladding of railway valves using Stellite 6 powder by direct laser deposition method

**Mostafa Talebipour, Masoud Barekat, Mohammad Erfanmanesh, Mohammad Soleimani, Hamed Rahimi, Fathollah Hossein Ali Thani**

4D printing of cellular structure damper of Iron-based shape memory alloy using wire arc additive manufacturing

**Ali Vaseghianfard, Maryam Mohri, Hossein Heydari Noori, Mahmoud Nili Ahmadabadi**

Optimization of Selective Laser Melting Process Parameters for Cobalt-Chromium-Molybdenum-Tungsten Alloy for Dental Applications: Microstructural Characterization and Mechanical Properties

**Mohammad Reza Hosseini, Farzad Khodabakhshi, Rouhollah Mehdinavaz Aghdam**

Investigation of the macrostructure and microstructure of ultrasonic welding of aluminum to copper

**Ali Mojaverpour, Tohid Saeed, Farid Bashirzadeh**

Synthesis and Characterization of Zeolite/Zinc Oxide Composite: Photocatalysis and Adsorption

**Mohammad Hossein Shahidi, Hajar Ghanbari, Hossein Sarpolaki**

Electrochemical Potential Assessment of Liquid Phase Exfoliated Borophene

**Alireza Gholami, Hananeh Kouzehgar, Mohammad Teimouri, Arvin Taghizadeh Tabrizi, Hossein Aghajani**

Production of aluminum-based metal-organic framework and investigation of the effect of benzotriazole loading

**Amirhossein Golshani, Yousef Mazaheri, Negin Pourebtehaj**

Novel Cellulose Biomass as a High-Performance Triboelectric Material for Energy Harvesting

**Maede Taherkhani, Gholamreza Pircheraghi, Raheleh Mohammadpour, Alireza Kaviani, Fahimeh Zamanpour**

The effect of hydrostatic pressure in the high-pressure torsion process on the transformation temperature in Cu-12Al-4Ni shape memory alloy

**Arefeh Ahmadi, Hananeh Sadat Mahmoudzadeh, Mahmoud Abbasi, Hamid Omidvar**

**Day 2, December 17**

A review on nozzle blockage during Continuous Casting and methods to prevent it

**Hadi Mahmoudi**

## Casting and Solidification

The effect of minor alloying with phosphorus on the microstructure and performance behavior of the Sn63Pb37 solder alloy

**Benyamin Amanirad, Hamed Shahmir, Alireza Derakhshandeh, MohammadReza Mortazavi, Seyyed VahidReza Seyyedvakili**

Designing a novel gating system based on the critical velocity theory and investigating its impact on mechanical properties

**Saeed Hosseinreza, Habibollah Rastegari, Ali Bakhshizadeh**

Effect of Steel Molten Superheat in Continuous Casting on Microstructure and Mechanical Properties of Hot-Rolled Products

**Amin Gholamalitabar, Mostafa Hekmatpour**

Determination of the Homogenization Temperature Range for a New-Generation Cobalt-Based Superalloy by Combining Thermal Analysis and Thermodynamic Simulation

**Fatemeh Najafi, Amir Talebi, Masoumeh Seifollahi, Maryam Morkabati**

Improving the mechanical properties of Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca alloy using the homogenization process

**Shaghayegh Khoshdel, Hamed Mirzadeh Soltanpour, Mehdi Malekan, Masoud Emami**

## Extractive Metallurgy

The Effect of Gangue Materials and Basicity on the Reducibility of Pellets Produced by Golgohar Mining and Industrial Company

**Mohammad Farahmand**

Recovery of Cadmium Metal from the Leaching Solution of Spent Nickel-Cadmium Batteries Using the Electrowinning Method

**Mona Ebrahimi, Milad Rezaei**

Assessment of Gold Adsorption on Reduced Graphene Oxide Across Different Gold Complex Systems

**Sajjad Ebrahimimoghaddam, Amirhossein Hamidi, Fereshteh Rashchi**

The effect of kinetic parameters on TLP bonding of 304L stainless steel

**Mohammad Sadeghzadeh, Reza Tavangar**

Influence of N<sub>2</sub> addition in GTAW shielding and backing gas on Super Duplex Stainless Steel properties

**Roksana Rashidi, Ali Mirzaei Novin**

Synthesis and Characterization of High Entropy Filler Alloys FeCoNiMnCu and FeCoNiCrCu for Welding Applications

**Mohammad Hossein Shahbazi, Reza Ghanavati**

Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and a Zn interlayer on the mechanism and strength of friction stir spot-welded joints between AA6061-T6 aluminum and ultra-low-carbon EN10130 DC06 steel

**Danial Kianersi, Hamidreza Najafi Dezhdeh Monfared, Amirreza Farnia**

Investigation of the effect of samarium oxide and antimony oxide doping on the dielectric and piezoelectric properties of lead-based PMN-PZT ceramics

**Parisa Mokhtari, Hossein Ahmadvand, Hamideh Shakeri, Mohsen Yazdanmehr**

Effect of oxygen doping on photocatalytic performance of graphitic carbon nitride

**Alborz Bakhtiari, Atena Nouri, Seyed Hamid Reza Maddah Hosseini**

## Nanomaterials

Copper Nanoparticle Synthesis by Electromagnetic Levitation Gas Condensation Method

**Fatemeh Moradian, Mohammad Halali, Mozghan Sheikhpour**

Fabrication, Structural Characterization, and Field Emission properties of InSb nanowires via Thermomechanical Nanomolding (TMNM)

**Kiana Shakeri, Ali Khademi, Alireza Moshfegh**

## Artificial Intelligence and Entrepreneur

Identifying the relationships among the factors affecting the productivity of high-technology industries in knowledge-based businesses in the field of materials engineering

**Babak Ghorbanian, Mazdak Izadi**

Using machine learning to predict current density of high-entropy oxide electrodes in lithium-ion batteries.

**Pourya Ghahramanian, Sepideh Amjad Iranagh**

Toward Intelligent Process Control in Additive Manufacturing: Machine Learning Prediction of Melt-Pool Geometry in AlSi10Mg

**Farid Ghazani, Abbas Akbarzadeh Changiz**

Machine Learning-Based Prediction of Drug Release from Dendrimer Nanocarriers

**Sanaz Shamsizadeh Maleki, Sepideh Amjad Iranagh**

Comparing room and elevated temperature mechanical properties of AlSi10Mg alloy fabricated by the additive manufacturing technology

**Mohadeseh Ramezani, Hamed Mirzadeh, Farzad Khodabakhshi, Reza Mahmoudi**

## Additive Manufacturing

Microstructural Engineering of Electron Beam Melting (EBM)-Manufactured Ti-6242 Alloy: From Martensite Formation to Phase Stabilization

**Narges Akhavan, Hamidreza Abedi, Abdullah Sabouri**

Effects of GMAW Mode and Heat Input on the Microstructure and Mechanical Properties of IN718 Fabricated by Wire-Arc Additive Manufacturing

**Saeed Rezaei, Mohammad Habibi Parsa, Mahmoud Nili Ahmadabadi**

High-Temperature Deformation Behavior and Microstructural Evolution of Additively Manufactured Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo Alloy

**Ghazal Vosoughi, Hamidreza Abedi**

Additive manufacturing of NiCrBSi Alloy Using Laser Powder Bed Fusion

**Donya Esmaieloon, Farzad Khodabakhshi, Reza Soltani, Mohsen Aliabadi**

## Metal Forming

Development and implementation of a practical method based on simulation and geometric analysis for calculating the mass of the barreling region in the design of discs manufactured by hot forging of carbon steel

**Navid Ghahghahaie, Reza Masnabadi, Alireza Nouri**

Effect of Cross Rolling on Mechanical Properties of AZ31 Alloy

**Ali Molaie, Ahmad Bahmani, Reza Alizadeh**

Evolution phases of and Redistribution of Intermetallic Precipitates in Thermo-Mechanically Processed Zn-1Mg-1Cu-0.2Sr Biodegradable Alloy

**Parisa Afshari**

Mechanical Properties and Microstructural Evolution of the AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> High Entropy Alloy Processed by High Pressure Torsion

**Mohammad Hossein Heidari Kalishmi, Kamran Dehghani, Mahmoud Abbasi**

Modification of Microstructure and Enhancing Mechanical Properties of as-cast M206 aluminum alloy via Friction Stir Processing

**Morteza Ezzati, Majid Pouranvari**

Analysis of damage mechanisms at the leading edge and adjacent areas of the FSX-414 gas turbine blade

**Mohammad Ghasem Gholami, Ali Hadipour, Mohammad Kazem Taghvaei, Seyed Masoud Araghchi, Mohsen Mahdizadeh**

Development of a new White Lubricant and a new application method for Nickel-base superalloy hot forming

**Mohammad Taherkhani, Shahaboddin Ajami, Hamidreza Jafarian**

Investigating the effect of multi-directional forging process on microstructure and mechanical properties of biodegradable Zn-0.5Mn-0.3Ca alloy

**Shabnam Darvishi, Seyed Mahmoud Fatemi, Mohammad Hassan Pishbin, Nafiseh Molaei, Mohammad Javad Gholamzadeh Sarmi**

Fractography in the Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi HEA sheet after the cold rolling deformation

**AmirHossein Hosseinifar, Kamran Dehghani**

Optimization of the Chemical Composition of Aluminum Alloy 6082 to Reduce Detrimental Intermetallic Phases and Microstructural Segregation Using Mixture Design and Thermodynamic Calculations

**Ali Bahrami, Mehdi Ghaffari Farid, Mohammad Habibi Parsa**

## Simulation and Modelling

Simulation and comparative evaluation of laser welding using ABAQUS and SYSWELD software

**Seyyed Ali Hosseini, Seyed Ali Asghar Akbari Mousavi**

Determination of structural and Angular components of the chemical composition of silicate base bioactive glass with the Lennard-Jones force field by molecular dynamics

**AmirHossein Moghanian, Ramin Farmani, Ali Rajabpour**

Simulation of friction stir welding in butt welds of grade 5 titanium alloy and measurement of heat distribution to measure residual stress Part One: Thermal Analysis

**Iman Mohammadi, Bahman Mirzakhani**

## Ceramic and Electronic Materials

Production of uniform Ni Coating on SiC particles by electroless plating method

**Mohammadreza Tavakoli, Seyedeh Mina Saeedi Heydari**

Preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNT nanocomposite in situ by homogeneous hydrolysis method and investigation of its properties

**Maryam Afham**

Synthesis and Structural Evaluation of Aluminum titanate (Tialite) Produced by the Solid-State Reaction Method

**MohammadHossein Akbari, Hamidreza Rezaei, Rahim Naghizadeh**

## Corrosion

Corrosion inhibition of mild steel in 1 M sulfuric acid using Butternut squash husk extract as a green and eco-friendly inhibitor

**Zeynab Dadashi Shanbaraki, Mahboobe Azadi, Morteza Saghafi Yazdi**

and Surface Engineering

The Effect of Chemical Composition and Process Temperature on the Morphology and Wettability of Porous Polylactic Acid - Polyethylene Glycol Coatings

**Roya Sabzaligol, Benyamin Yarmand, Maziar Sahba Yaghmaee, Negin Khoshnood**

Failure study on hot rolling rollers of copper and increase of their crack resistance by using surface coating

**Ahmad Akbari, Abbas Sadeghzadeh-Attar**

Powder Metallurgy

Study, investigation and laboratory production of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-xY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics using spark plasma method

**Hossein Tavakoli, Gholamhossein Borhani**

A Sustainable Approach for Fabricating Ti-6Al-4V/HA Nanocomposites through Recycling of Machining Chips

**Amir Reza Alavizadeh, Mehrdad Shahbaz, Majid Kavanlouei**

Investigation of the Effects of Substitution of Niobium with Aluminum on the Microstructure, Hardness, and Nanoscratching Behavior of AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy System

**Masoumeh Nozarinejad, Mohammadreza Aboutalebi, Seyed Hossein Seyedein, Seyed Masood Barekat**

Investigation of nanomechanical properties and wear behavior of Ti/TiN gradient coatings: In order to increase the mechanical performance of surfaces

**Mehdi Ghazanfari**

Structural Evolution of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> Bulk Metallic Glass Following Elastostatic Rejuvenation

**Soheil Emami, Reza Gholamipour, Rouhollah Tavakoli, Wei-Hua WANG**

Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Commercially Pure Magnesium Through Sequential Thermomechanical Processes

**Soroush Nekoei, Mohamad Amin Kalateh Agha Mohammadi, Naeimeh Talebi Tarki, Mahmoud Nili Ahmadabadi**

Investigation of the effect of tempering temperature and time on the microstructure and mechanical properties of Cr-Mo steels

**Sara Zarei, Bahman Mirzakhani, Yousef Payandeh, Iman Mohammadi**

The effect of cyclic intercritical annealing on the strength-elongation balance in dual-phase steels used in automobile bodies

**Mahan Kahvaeizad, Ali Tahmasebpour, Reza Sedaghat**

Influence of Zr Addition and Thermomechanical Treatment on the Microstructure, Hardness, and Electrical Conductivity of Cu-Ni-Co-Si Alloys

**Reza Mohammadi Bayati, Hamed Shahmir, Alireza Derakhshandeh, Nozar Anjabin, Ehsan Moqaddas, Yousef Mazaheri**

Fatigue Behavior of Extruded Biodegradable Mg-1Zn-0.2Ca alloy

**Raheleh Namvarian, Abolfazl Najafi, Sahar Ziraki, Ramin Ebrahimi, Ruslan Z Valiev**

Integrated Evaluation of Functional Properties of Glass Fiber/Epoxy Composites for Industrial Protective Applications

**Amir Jaber, Elena Nikolaevna Dresvyanina, Shahram Mahboubizadeh**

Effect of alumina nanoparticles on the strain field distribution of carbon fiber-reinforced polymer nanocomposites

**Mohammad Hassanzadeh, Mohammadreza Farahani**

**Composite**

Investigation of the characteristics and properties of Niobium/Chromium composite coatings formed in a powder cementation environment by Thermo-Reactive Diffusion (TRD) on tool steel 1/1545

**Negar Asgharzadeh Yazdi, Seyed Abdolkarim Sajjadi, Omid Ganji**

**Biomaterials**

Evaluation of the Effect of Green Tea on the Mechanical Properties of Gelatin-Acrylamide Adhesive Hydrogel for Medical Applications

**Maryam Orozгани, Ghazal Yaghoubi, Mahshid Kharaziha**

Biodegradation Behavior of Mg-Zn-Ca Alloy by Zn Addition

**Mojtaba Abbasi, Ahmad Bahmani, Rouhollah Tavakoli**

Fabrication and characterization of a polymer nanocomposite scaffold composed of titanium dioxide for the treatment of skin cancer

**Soheil Nazari Moghadam, Sheyda Labbaf, Maryam Karbasi**

Study of the effect of temperature on the Diffusion coefficients of atoms in the chemical composition of bioactive glass containing the same amounts of phosphorus oxide and calcium oxide simulated by molecular dynamics for use in bone tissue engineering

**Arman Tayyebi**

# NOTES

**This section is designated for your notes during the conference.**

A large white rounded rectangle with a dark red border and horizontal dotted lines for writing, intended for taking notes during a conference.

# NOTES

A large white rectangular area with rounded corners, containing horizontal dotted lines for writing notes. The area is framed by a dark red border on the top and right, and a gold border on the bottom and left.

# NOTES

A large white rectangular area with rounded corners, containing horizontal dotted lines for writing notes. The area is framed by a dark red border on the top and right, and a gold border on the bottom and left.

# NOTES

A large white rectangular area with rounded corners, containing horizontal dotted lines for writing notes. The area is framed by a dark red border on the top and right, and a gold border on the bottom and left.

# NOTES

A large white rectangular area with rounded corners, containing horizontal dotted lines for writing notes. The area is framed by a dark red border on the top and right, and a gold border on the bottom and left.

# NOTES

A large white rectangular area with rounded corners, containing horizontal dotted lines for writing notes. The area is framed by a dark red border on the top and right, and a gold border on the bottom and left.

# NOTES

A large white rectangular area with rounded corners, framed by a dark red border. The interior of this area is filled with horizontal dotted lines, providing a space for writing notes.

# NOTES

A large white rectangular area with rounded corners, framed by a dark red border on the top and right, and a gold border on the bottom and left. The interior of this area is filled with horizontal dotted lines, providing a space for writing notes.

# COMMITTEES

## Executive Team



Fatemeh Asghari  
Executive Manager  
University of Tehran/Iran



Sajedeh valeh  
Assistant Manager  
University of Tehran/Iran



Amirali Iranpour  
Asistant Manager  
University of Tehran/Iran



Abbasali Shojaei  
University of Tehran  
Iran



Mohammad Hajiahmadi  
University of Tehran  
Iran



Emad Montazeri  
University of Tehran  
Iran



Mostafa Kalhor  
University of Tehran  
Iran



Misagh Ansarinejad  
University of Tehran  
Iran



Vahid Akbari  
University of Tehran  
Iran



Alireza Rabe  
University of Tehran  
Iran



Niusha Nezamoddini  
University of Tehran  
Iran



Atefeh Tajik  
University of Tehran  
Iran



Sina Talebpour  
University of Tehran  
Iran



Mohammad Ebrahim  
Bahrapour  
K. N. Toosi University of  
Technology/Iran



Amin Yousefabadi  
University of Tehran  
Iran



Fatemeh Soltanzadeh  
University of Tehran  
Iran



Ilya Tabei  
University of Tehran  
Iran



Alireza Ghazbanpour  
University of Tehran  
Iran



Saeed Rezaei  
University of Tehran  
Iran



Ali Khazaei  
University of Tehran  
Iran



Mohammad Arshia  
Babaei  
University of Tehran/Iran



Amirreza  
Shahmohammadi  
University of Tehran/Iran



Sajjad Ghorbanipour  
University of Tehran  
Iran

# iMat<sup>2025</sup>

## The 14<sup>th</sup> International Conference on Materials Engineering and Metallurgy

The annual Congress of the Iranian Metallurgy and Materials Engineering Society has been held since 1996, and the annual Congress of the Iranian Foundrymen's Society since 1988. In 2007, the two events were merged and, since 2012, have continued as an international joint conference. The International Conference on Metallurgy and Materials Engineering of Iran (iMAT) is now recognized as the leading scientific event in this field, bringing together domestic and international researchers each year to present their latest findings.

Given the national importance of this conference, the emergence of new research areas, and the strong interest of researchers in sharing their work, its organization remains essential. Accordingly, the School of Metallurgy and Materials Engineering at the University of Tehran—one of the country's foremost academic centers—has undertaken to host the event to strengthen scientific and industrial exchange and reinforce its role in advancing knowledge in materials and metallurgical engineering. The School previously organized the first international iMAT in 2012, and holding the conference again after 13 years will further affirm its scientific standing.



# iMat<sup>2025</sup>

The 14<sup>th</sup> International Conference on  
Materials Engineering and Metallurgy

---

## Organizers:

University of Tehran

Iranian Society of Metallurgy  
and Materials Engineering

Iranian Scientific Society of Casting



## تأثیر نانوذرات $TiO_2$ و لایه واسط Zn بر مکانیزم و استحکام اتصالات اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای آلومینیوم AA6061-T6 به فولاد فوق کم‌کربن EN10130 DC06

دانیال کیان‌ارثی<sup>۱</sup>، حمیدرضا نجفی دژده منفرد<sup>۲</sup>، امیرضا فرنی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی،

تهران، ایران

۲- دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

hnajafi@iau.ac.ir

۳- استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

### چکیده

این پژوهش به تأثیر ابزار پین‌دار و بدون پین، لایه میانی Zn و نانوذرات  $TiO_2$  بر خواص مکانیکی و ریزساختاری اتصالات اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای ورق‌های نازک آلومینیوم AA6061-T6 به فولاد فوق کم‌کربن EN10130 DC06 پرداخته است. با ابزار پین‌دار، شرایط بهینه در سرعت چرخش ۱۵۰۰ rpm و زمان نگهداری ۵ s با استحکام ۲۸۹۰ N حاصل شد. مکانیزم اتصال از نوع درهم‌قفل‌شدگی مکانیکی و پیوند نفوذی بود. افزودن نانوذرات  $TiO_2$  در منطقه اتصال موجب کاهش ۸۰٪ درصدی استحکام شد. در حالت استفاده از لایه واسط Zn و ابزار بدون پین، استحکام بهینه در سرعت ۹۰۰ rpm و زمان ۱۰ s با نیروی شکست ۲۷۱۱ N به دست آمد. افزودن نانوذرات  $TiO_2$  موجب افزایش ۴۳٪ استحکام کشش-برش (۳۸۹۰ N) شده و با محدود کردن تغییر شکل لایه واسط و تقویت فصل مشترک، موجب بهبود استحکام شدند. مکانیزم اتصال تشکیل محلول جامد Al-Zn در سمت آلومینیوم و ترکیب‌های سه‌تایی Al-Fe-Zn در سمت فولاد تشخیص داده شد.

**کلمات کلیدی:** جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای (FSSW)، لحیم‌کاری-جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای (FSSWB)، نانوذرات  $TiO_2$ ، لایه واسط Zn.

### ۱-مقدمه

امروزه مسائل مربوط به انرژی و محیط‌زیست به یکی از مهم‌ترین دغدغه‌های صنایع مختلف از جمله خودروسازی، حمل‌ونقل و صنایع شیمیایی تبدیل شده است. کاهش مصرف سوخت، بهبود بازدهی و ارتقاء عملکرد محصولات، مستلزم کاهش وزن سازه‌ها است. در این راستا، استفاده از مواد سبک نظیر آلیاژهای آلومینیوم، منیزیم، تیتانیوم و کامپوزیت‌ها به عنوان راهکاری مؤثر مورد توجه قرار گرفته است. با این حال، برای دستیابی به ترکیب مناسبی از خواص مکانیکی، اقتصادی و ایمنی، بهره‌گیری از طراحی چندماده‌ای اجتناب‌ناپذیر است و مزایای آن در صنایع به‌ویژه خودروسازی به‌طور گسترده اثبات شده است [۱].

یکی از مهم‌ترین چالش‌های این رویکرد، ایجاد اتصال مطمئن میان آلیاژهای غیرهم‌جنس است. فولادها به دلیل استحکام بالا و آلیاژهای آلومینیوم به علت چگالی کم و مقاومت به خوردگی، نقش کلیدی در تولید سازه‌های سبک و مقاوم دارند. با این حال، اختلاف قابل توجه در خواص فیزیکی و شیمیایی این دو گروه آلیاژی موجب بروز مشکلات اساسی در روش‌های جوشکاری ذوبی می‌شود. تفاوت زیاد دمای ذوب و هدایت حرارتی، همراه با تشکیل ترکیب‌های بین‌فلزی ترد Al-Fe در فصل مشترک اتصال، منجر به کاهش شدید خواص مکانیکی اتصال می‌گردد. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، پژوهش‌های متعددی به بررسی فرآیندهای اتصال حالت جامد پرداخته‌اند. در این میان، جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای (FSSW) به دلیل کاهش تشکیل ترکیب‌های بین‌فلزی و بهبود خواص مکانیکی، برتری نسبی نسبت به روش‌هایی مانند جوش مقاومتی نقطه‌ای نشان داده است [۱-۳]. ارتباط مستقیم میان پارامترهای جوشکاری (سرعت چرخش ابزار و زمان جوشکاری) و ریزساختار و خواص مکانیکی، اهمیت انتخاب صحیح شرایط فرآیند را برجسته می‌کند. با این حال، تشکیل ترکیب‌های ترد بین‌فلزی در ناحیه اغتشاشی همچنان به‌عنوان یک چالش باقی مانده است. برای کاهش این مشکل، استفاده از لایه‌های واسط نظیر لایه واسط روی (Zn) پیشنهاد شده است که با

قابلیت انحلال مناسب، از تشکیل گسترده فازهای بین‌فلزی جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، افزودن نانوذرات اکسیدی مانند  $TiO_2$  می‌تواند از طریق پالایش ریزساختار و ممانعت از رشد دانه‌ها، استحکام اتصال را افزایش دهد. مرور تحقیقات انجام‌شده نشان می‌دهد که رویکردهای متنوعی برای بهبود کیفیت این اتصالات دنبال شده است. فریدونی و همکاران [۴] اتصال غیرمشابه  $Al_{50}Fe_{50}$  به فولاد  $St12$  را با روش اصلاح‌شده FSSW بررسی کردند و سه لایه مجزا از ترکیب‌های بین‌فلزی شامل  $Al_3Fe$ ،  $Al_5Fe_2$  و  $AlFe$  را در فصل مشترک گزارش دادند. آنان نشان دادند که با افزایش زمان نگهداری، ضخامت این ترکیب‌های از حالت ناپیوسته به پیوسته تغییر کرده و استحکام اتصال بهبود می‌یابد. علایی‌بهمن و همکاران [۵] نیز اثر سرعت چرخش ابزار، زمان نگهداری و نیروی عمودی را بر اتصال فولاد DP600 به آلومینیوم AA6061-T6 در حضور لایه واسط  $Zn$  بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که بیشینه استحکام برشی در شرایط بهینه سرعت چرخش  $1300\text{ rpm}$ ، زمان نگهداری  $10\text{ s}$  و نیروی عمودی  $2000\text{ kgf}$  حاصل شد. آن‌ها دو مکانیزم اصلی پیوند، شامل ۱- تشکیل لایه‌های IMC و ۲- لایه‌های نفوذی  $Al-Zn$  با بدون IMC شناسایی گردید. از سوی دیگر، تالیهونگ و همکاران با افزودن نانوذرات کربنی بصورت گرافیت به اتصال آلیاژهای آلومینیومی با تشکیل دکمه جوش کامپوزیتی استحکام ناحیه اغتشاش را به‌طور محسوسی افزایش دادند. اگرچه پژوهش‌های پیشین اثر نانوذراتی چون  $SiC$  و  $Al_2O_3$  را بر کیفیت اتصالات FSSW بررسی کرده‌اند، اما بررسی تأثیر نانوذرات  $TiO_2$  توامان با استفاده از لایه واسط  $Zn$  در اتصال غیرمشابه آلومینیوم به فولاد به روش لحیم‌کاری-جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی (FSSWB) و بررسی مکانیزم این اتصالات تاکنون گزارش نشده است. با توجه به اهمیت اتصالات نقطه‌ای در صنعت خودروسازی، در پژوهش حاضر اتصال غیرهم‌جنس آلیاژ آلومینیوم AA6061-T6 به فولاد فوق کم‌کربن EN10130 DC06 به روش اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای بررسی شده است. همچنین جهت ارتقاء کیفیت اتصال، از لایه واسط  $Zn$  و نانوذرات  $TiO_2$  به‌صورت ترکیبی و جداگانه استفاده شد تا اثرات آن‌ها بر ریزساختار و خواص مکانیکی اتصال مشخص گردد.

## ۲- روش پژوهش

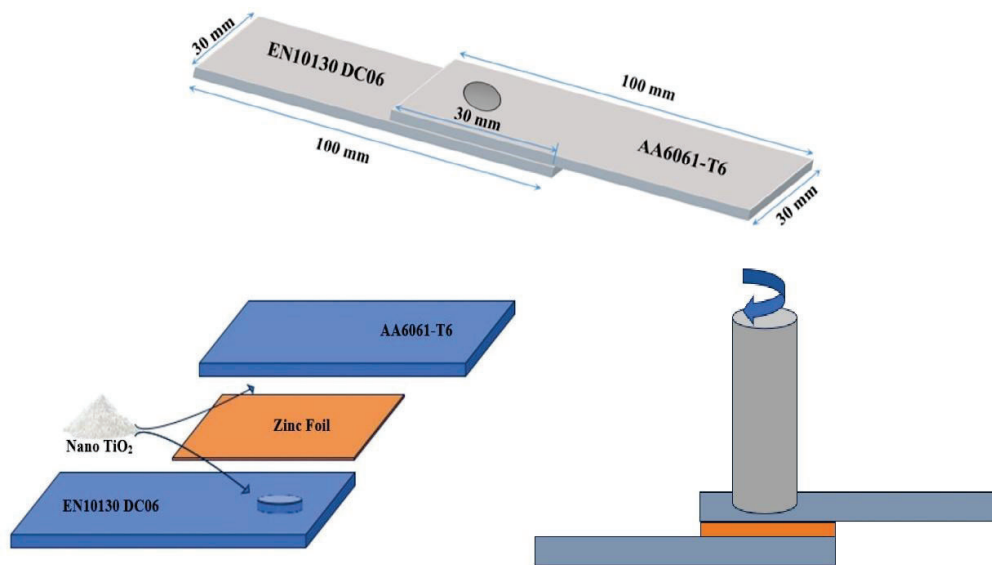
ورق‌های مورد استفاده در این پژوهش، آلیاژ آلومینیوم AA6061-T6 با ضخامت  $1\text{ mm}$  و ورق فولادی کم‌کربن EN10130 DC06 با ضخامت  $0.7\text{ mm}$  است. ترکیب شیمیایی ورق پایه آلومینیوم و فولاد مورد استفاده در پژوهش با روش طیف‌سنجی نشری انجام و در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده است. لایه واسط مورد استفاده از جنس فولاد  $Zn$  تجاری  $99.99\%$  بود. برای جوشکاری از نانوذرات تقویت‌کننده، اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) با نام تجاری Envonik مدل P-25 با ابعاد تقریبی  $25\text{ nm}$  استفاده شد. ورق‌های فولادی و آلومینیومی به ابعاد  $100 \times 30\text{ mm}$  با روش برش با سیم (Wire Cut) آماده و سپس تحت تمیزکاری اولیه قرار گرفتند. دو سطح با همپوشانی  $30\text{ mm}$  مطابق شکل شماتیک اتصال بر روی یکدیگر قرار گرفتند (شکل ۱). در تمامی نمونه‌ها ورق آلومینیوم بر روی ورق فولادی قرار داده شد. برای افزودن نانوذرات، اثر سطحی به عرض قطر نوک ابزار پین‌دار در مرکز فصل مشترک اتصال هر دو ورق ایجاد شد. پودر فشرده شده در محل فرورفتگی سطحی هر دو نمونه آلومینیومی و فولادی به میزان  $0.05\text{ g}$  (در مجموع  $0.1\text{ g}$ ) قرار داده شد (شکل ۱).

جدول ۱- نتایج آنالیز عنصری آلیاژی ورق آلومینیوم AA6061-T6

عنصر	منیزیم	سیلیسیم	آهن	مس	منگنز	کروم	تیتانیوم	کبالت	نیکل	وانادیوم
درصد وزنی	۰/۹۲	۰/۶۲	۰/۳۲	۰/۲۷	۰/۰۲	۰/۱۸	۰/۰۱۹	۰/۰۱	۰/۰۰۲	۰/۰۱۲
عنصر	قلع	بیسموت	بور	گالیم	کادمیوم	آلومینیوم				
درصد وزنی	<۰/۰۰۵	<۰/۰۰۴	۰/۰۰۲	۰/۰۰۹	۰/۰۰۴	باقیمانده				

جدول ۲- عناصر آلیاژی ورق فولادی EN10130 DC06

عنصر	کربن	سیلیسیم	منگنز	فسفر	گوگرد	کروم	مولیبدن	نیکل	آلومینیوم	کبالت
درصد وزنی	۰/۰۱۳	<۰/۰۰۱	۰/۱۳۱	۰/۰۱۶	۰/۰۱۹	۰/۰۱۴	<۰/۰۰۱	۰/۰۲۱	۰/۰۳۴	۰/۰۰۳
عنصر	مس	نیوبیوم	تیتانیوم	وانادیوم	تنگستن	سرب	قلع	منیزیم	آرسنیک	زیرکونیوم
درصد وزنی	۰/۰۰۵	<۰/۰۰۲	۰/۰۵۵	<۰/۰۰۱	۰/۰۱۶	<۰/۰۰۱	۰/۰۰۵	<۰/۰۰۱	۰/۰۱۲	۰/۰۰۱
عنصر	کلسیم	سلنیوم	آنتیموان	بور	روی	نیتروژن	آهن			
درصد وزنی	۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	۰/۰۰۳	<۰/۰۰۱	۰/۰۰۷	باقیمانده			



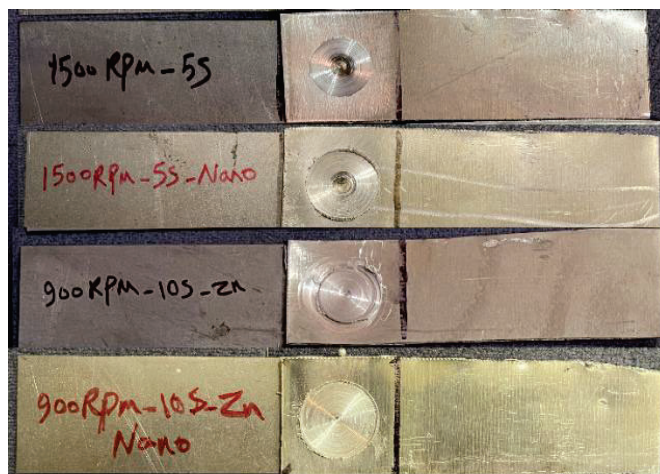
شکل ۱- شماتیک اتصالات اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای.

جهت اتصال نمونه‌های حاوی روی، لایه واسطه روی دقیقاً مطابق ابعاد فصل مشترک اتصال به میزان  $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  با ضخامت  $150 \mu\text{m}$  در فصل مشترک اتصال قرار گرفت. از دستگاه جوش اصطکاکی با موتور SIEMENS با توان ۵ اسب بخار برای ایجاد این اتصالات بهره گرفته شد. دو ابزار پین‌دار و بدون پین از جنس فولاد ابزار H13 برای ایجاد اتصالات استفاده شده است. ابزار پین‌دار مورد استفاده بصورت مخروط ناقص بدون رزوه با قطر  $2/5 \text{ mm}$  در FSSW به منظور کنترل بهتر جریان مواد، کاهش نیرو و گشتاور، بهبود شکل دکمه جوش و کاهش عیوب اتصال مورد استفاده قرار گرفت. ابزار بدون پین و رزوه با قطر  $18 \text{ mm}$  برای اتصال با لایه واسطه فلزی، به دلیل حفظ لایه واسطه، کاهش نقص‌ها و تولید جوش صاف و یکنواخت، انتخاب شد. همچنین جهت حرکت ابزار در تمامی اتصالات بصورت ساعتگرد انتخاب شد. نمونه‌ها تحت سرعت‌های چرخش ابزار ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۳۰۰ و  $1500 \text{ rpm}$  و زمان‌های نگهداری ۵، ۱۰ و ۱۵ s در دو حالت ابزار پین‌دار بدون لایه واسطه Zn و ابزار بدون پین در حضور لایه واسطه در فصل مشترک اتصال ایجاد شدند. آزمون کشش مطابق با استاندارد AWS D8.9/8.9M با دستگاه کشش GOTECH مدل AL-7000-LA با ظرفیت 10 ton و سرعت حرکت فک  $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  در دمای اتاق با قرارگیری در داخل فک دستگاه با فاصله 30 mm از لبه‌های کناری فصل مشترک اتصال در هر دو ورق انجام شد [۶]. پارامترهای اتصال نمونه با بیشترین نیروی کشش-برش جهت تکرار اتصال

با حضور نانوذرات به هر دو روش FSSW و FSSWB انتخاب شد. از جوش‌های حاصل شده، مقاطع عرضی تهیه و عملیات متالوگرافی روی آن‌ها انجام شد. جهت مشاهده ریزساختار از محلول اچ کلر به مدت ۱۲۰ s و برای ورق فولاد از محلول نایتال و مدت زمان بین ۲ الی ۱۰ s استفاده شد. جهت بررسی‌های ریزساختار و درشت ساختار از میکروسکوپ نوری استفاده شد. برای تعیین فازها، چگونگی توزیع و ترکیب آنها در مناطق مختلف اتصال از میکروسکوپ الکترونی عبوری نشر میدانی (FESEM) مجهز به طیف‌سنج توزیع انرژی (EDS) و آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد.

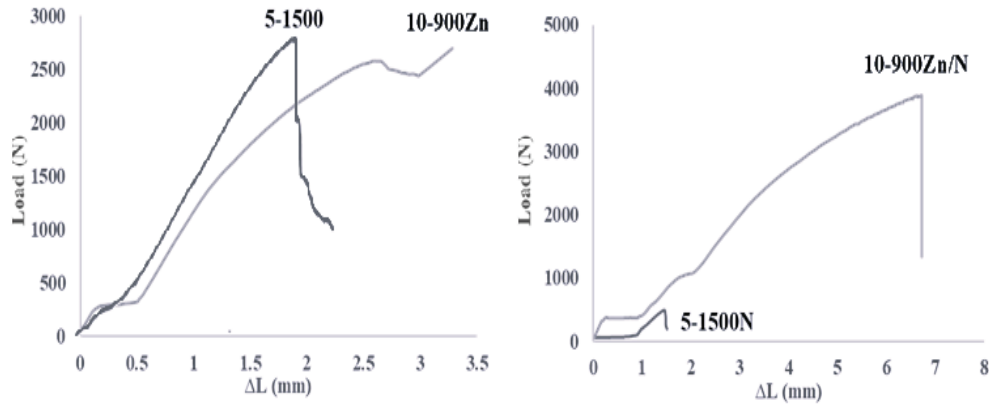
### ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

پس از ایجاد اتصالات تحت متغیرهای ذکر شده در دو حالت FSSW با ابزار پین‌دار و FSSWB تحت حضور لایه واسط Zn و ابزار بدون پین، نمونه‌های ایجاد شده تحت انجام آزمون کشش قرار گرفتند و پارامترهای مربوط به بالاترین استحکام کشش-برش بعنوان پارامتر منتخب جهت تکرار اتصال در حضور نانوذرات TiO<sub>2</sub> مدنظر قرار گرفتند. نتایج نشان داد بالاترین میزان استحکام کشش-برش اتصال برای حالت FSSW با ابزار پین‌دار مربوط به نمونه 5-1500 به میزان ۲۸۹۰ N و برای اتصال FSSWB در حضور لایه واسط و ابزار بدون مربوط به نمونه Zn 10-900 به میزان ۲۷۱۱ N بود. لذا سرعت چرخش ابزار ۱۵۰۰ rpm و زمان نگهداری ۵ s برای روش FSSW و سرعت چرخش ابزار ۹۰۰ rpm و زمان نگهداری ۱۰ s برای روش FSSWB بعنوان شرایط بهینه اتصال انتخاب شدند. اتصال در شرایط نمونه بهینه هر دو روش با وارد کردن نانو ذرات TiO<sub>2</sub> در ناحیه ایجاد شده توسط اثر سطحی نوک پین در مرکز نمونه‌ها مطابق شکل شماتیک ۱ مجدداً انجام و نمونه‌های حاوی نانوذره تحت آزمون کشش قرار گرفت. تصاویر نمونه‌های اتصال در شکل ۲، نمودار بار-جابجایی و نمودار ستونی مقایسه‌ای مقادیر استحکام کشش-برش نمونه‌های اتصال در شرایط مختلف به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ ارائه شده است.

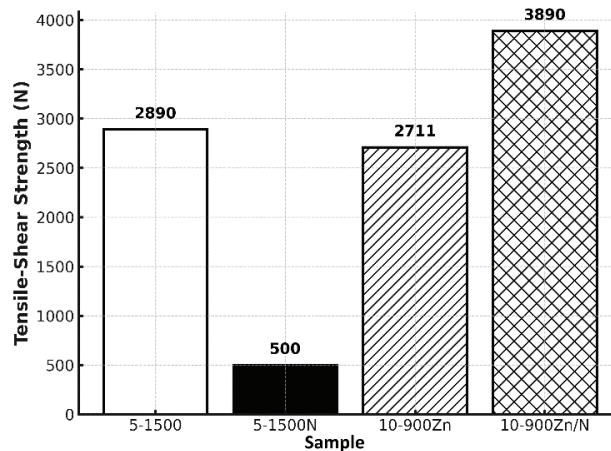


شکل ۲- تصاویر نمونه‌های ایجاد شده به روش FSSW و FSSWB.

بازرسی چشمی نمونه‌های اتصال نشان می‌دهد سطوح رویین (سمت ورق آلومینیومی) نمونه‌های ایجاد شده به روش FSSW با ابزار پین‌دار (نمونه اول و دوم در شکل ۲) شامل یک فرورفتگی دایره‌ای ناشی از ابزار و همچنین اثر پین است. نمونه سوم و چهارم در شکل ۲، سطوح بالایی (سمت ورق آلومینیومی) نمونه‌های ایجاد شده به روش FSSWB در حضور لایه واسط Zn با ابزار بدون پین را نشان می‌دهد که اثر ابزار به صورت یک فرورفتگی با حلقه‌های متحدالمرکز است و حذف اثر پین به خوبی در این تصاویر مشخص بوده و از مزیت‌های روش بدون پین در حضور لایه واسط Zn محسوب می‌شود.



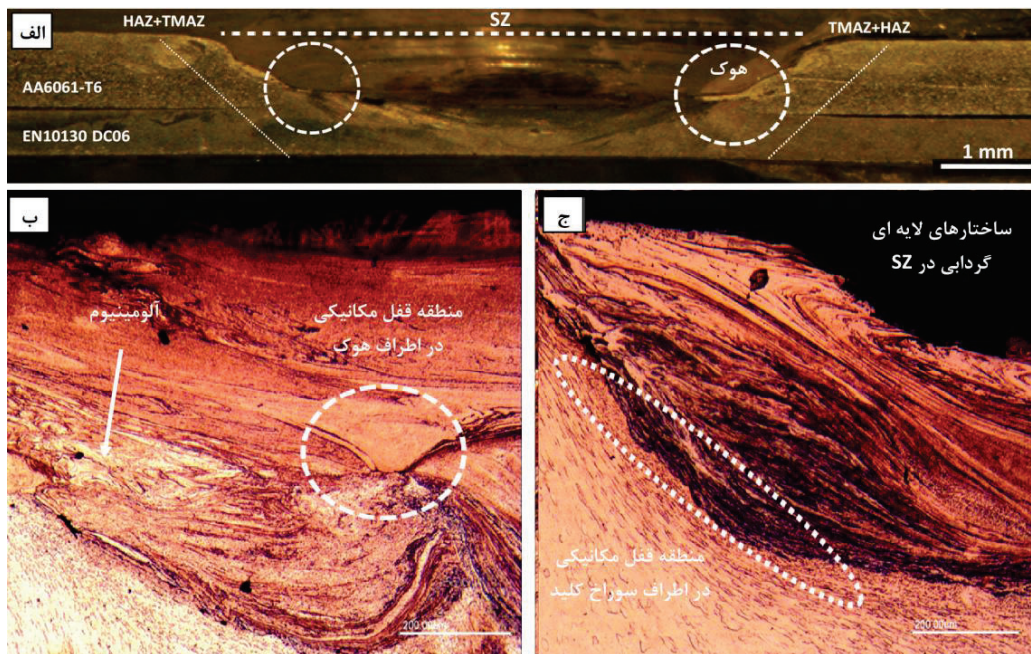
شکل ۳- نمودار بار-جابجایی اتصالات در شرایط مختلف.



شکل ۴- مقایسه مقادیر استحکام کشش-برش اتصالات در شرایط مختلف.

هدف اصلی از افزودن نانوذرات، ایجاد یک ساختار کامپوزیتی در فصل مشترک اتصال بود. نتایج تست کشش بر اساس نمودارهای شکل ۳ نشان از کاهش ۸۰ درصدی استحکام جوش در نمونه 5-1500N تا میزان ۵۰۰ N در مقایسه با استحکام اتصال نمونه بدون نانوذره (5-1500) داشت. همچنین افزودن نانوذرات، در لایه میانی Zn در فصل مشترک اتصال منجر افزایش ۴۳٪ استحکام کشش-برش اتصال شد. شکل ۳ تصویر میکروسکوپی نوری نمونه 5-1500 از سطح مقطع اتصال را نشان می‌دهد. در اتصالات FSSW عمده استحکام اتصال مربوط به پیوندهای ایجاد شده در لبه‌های اتصال و یا اطراف سوراخ کلید بخصوص در نواحی اطراف هوک‌های تشکیل شده در دو سمت اتصال است (شکل ۵ الف) که ترکیبی از پیوندهای مکانیکی و متالورژیکی است. در شرایطی که اتصال عملاً فاقد عیب‌های مرسوم طی فرآیند FSSW است، این موارد نقش بسزایی در تعیین میزان کیفیت و استحکام اتصالات دارند. اگر چه هوک بعنوان یکی از عیوب مرسوم در فرآیند FSSW شناخته شده ولی یکی از ساختارهای مهمی که برابر مکانیکی را در محل اتصال تقویت می‌کند هوک است. هوک وقتی که فلز نرم شده اطراف ابزار به سمت ورق تحتانی کشیده می‌شود، یک ساختار قفل مانند ایجاد می‌کند که در مقابل بارهای برشی مقاومت می‌کند و با طولانی شدن مسیر شکست منجر به افزایش استحکام اتصالات می‌گردد. ابعاد هوک، مخصوصاً عرض هوک که بیانگر بخشی از عرض قفل مکانیکی

در اتصالات FSSW است پارامتر بسیار مهمی در تعیین کیفیت و استحکام اتصالات است. بزرگ‌تر شدن عرض هوک می‌تواند ناحیه تماس بیشتری برای قفل مکانیکی فراهم و با طولانی‌تر کردن مسیر شکست منجر به افزایش استحکام بیشتری گردد [۹-۱۰]. هم‌زمان، تشکیل کامل ساختارهای لایه‌ای گردابی (شکل ۵ ب و ج) در ناحیه SZ نشان دهنده افزایش جریان مواد در حین فرآیند جوشکاری است. افزایش این ساختارها با ایجاد قفل مکانیکی مستحکم بین آلومینیوم و فولاد به‌ویژه در نواحی نزدیک به سوراخ کلید، که در ریزساختار SZ فولاد در شکل ۵ ب و ج به وضوح مشخص است، نقش بسزایی در ارتقای خواص مکانیکی اتصال داشته‌اند. در میان نمونه‌های بررسی شده، سه عامل کلیدی بهبود اختلاط مواد، تشکیل پیوندهای متالورژیکی مستحکم‌تر و ایجاد قفل‌های مکانیکی مؤثر در فصل مشترک دو فلز منجر به حاصل شدن بالاترین استحکام کشش-برش در این نمونه در مقایسه با سایر اتصالات ایجاد شده به روش FSSW شده است [۱۰-۱۳].



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه 5-1500: الف) درشت‌ساختار مقطع جوش، ب) و ج) ریزساختار اطراف سوراخ کلید در ناحیه SZ فولاد.

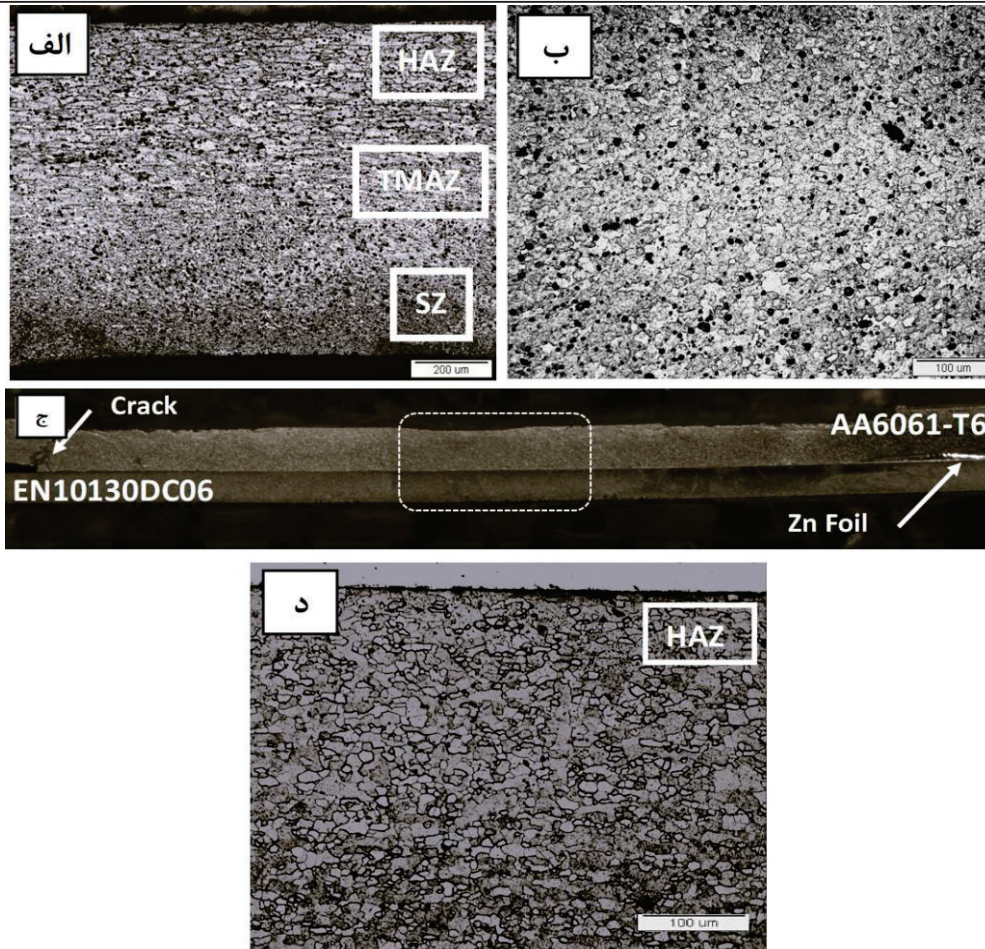
لازم به توضیح است پیرو بررسی‌های انجام گرفته، در الگوهای XRD نمونه 5-1500 ترکیب‌های بین‌فلزی در فصل مشترک اتصال شناسایی نشد. این موضوع نشان می‌دهد در صورت تشکیل این ترکیب‌های در SZ، این ترکیب‌های بین فلزی با ضخامت نانومتری تشکیل شده‌اند که حتی با روش‌های پیشرفته مطالعات میکروسکوپی مانند XRD قابل تشخیص نبوده تنها می‌توان به سختی با روش‌هایی از جمله SEM/EDS تشکیل آن‌ها را محتمل دانست. عدم شناسایی ترکیب‌های بین فلزی با ضخامت بسیار نازک به دلیل احتمال اختلاط سیگنال با پس زمینه آلومینیوم توسط XRD و شناسایی آن‌ها با روش SEM/EDS پیشتر توسط فریدونی و همکاران در اتصال Al 5083 به فولاد St12 به روش FSSW نیز گزارش شده بود [۴]. عدم تشکیل ترکیب‌های بین فلزی و یا تشکیل آن‌ها با ضخامت بسیار کم می‌تواند یکی از عوامل کلیدی در دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب باشد، چراکه این ترکیب‌ها با ضخامت زیاد معمولاً به‌عنوان مناطق ترد و شکننده عمل کرده و موجب تضعیف استحکام اتصال شوند. این یافته‌ها حاکی از آن است که مکانیزم غالب در اتصال ورق‌های نازک AA6061-T6 به EN10130 DC06 به روش مرسوم FSSW، مبتنی بر دو عامل اصلی است: اولاً ایجاد قفل مکانیکی مستحکم بین سطوح در لبه‌های اتصال و اطراف سوراخ کلید بخصوص



حول هوک‌های دو طرف اتصال با تشکیل لایه‌های گردابی و ثانیاً تشکیل پیوند نفوذی قوی، بدون اتکا به فازهای بین فلزی مضر که معمولاً موجب تردی و کاهش انعطاف‌پذیری اتصال می‌شوند [۱۱].

بررسی‌های پیشرفته ریزساختاری بر روی نمونه 5-1500N نشان از عدم حضور نانوذرات  $TiO_2$  در منطقه جوش داشت. لذا افت بسیار زیاد استحکام در نمونه مذکور در مقایسه با نمونه 5-1500، معطوف به دلایلی غیروابسته به حضور نانوذرات و ترکیب‌های بین فلزی در دکمه جوش است. با توجه به اینکه مکانیزم اصلی اتصال در روش FSSW با ابزار پین‌دار ایجاد پیوند متالورژیکی و تشکیل قفل مکانیکی تشخیص داده شد. محتمل‌ترین دلیل کاهش شدید استحکام اتصال این است که نانوذرات  $TiO_2$  ابتدا با ایجاد ممانعت در اختلال موثر بین آلومینیوم و فولاد طی فرآیند جوشکاری منجر به کاهش سطح تماس، در نتیجه کاهش پیوندهای متالورژیکی و قفل‌های مکانیکی در دکمه جوش بخصوص نواحی موثر اطراف منطقه سوراخ کلید شده و سپس به دلیل سرعت بالای چرخش ابزار (۱۵۰۰ rpm)، از منطقه اغتشاش خارج شده‌اند. از این رو دکمه جوش با حداقل پیوندهای متالورژیکی و قفل‌های مکانیکی در مقایسه با نمونه بهینه 5-1500 تشکیل شده و فاقد استحکام مناسب است.

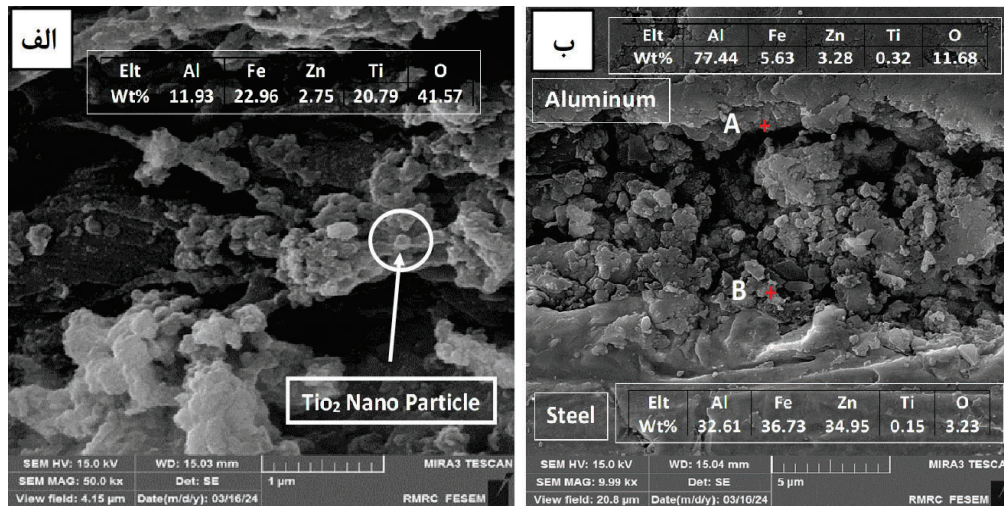
در ریزساختار نمونه 10-900Zn در شکل ۶، ورق آلومینیومی، سه ناحیه متمایز به‌وضوح قابل شناسایی هستند: ناحیه SZ که تغییر شکل شدید و تبلور مجدد دانه‌ها را نشان می‌دهد، ناحیه متأثر از فرآیند ترمومکانیکی (TMAZ) با ساختاری شامل دانه‌های کشیده شده و تغییر شکل‌یافته، و ناحیه متأثر از حرارت (HAZ) که با رشد دانه‌ها و درشت شدن ساختار مشخص می‌شود. SZ آلومینیوم در شکل ۶ ب تأثیر هم‌زمان تغییر شکل پلاستیک شدید و دمای بالا که منجر به تشکیل دانه‌های ریز و هم‌محور شده است را نشان می‌دهد. تفاوت‌های مشاهده‌شده بین این مناطق به‌وضوح نشان‌دهنده گرادبان تغییر شکل و دما در حین فرآیند جوشکاری است که به پارامترهای فرآیند از جمله سرعت چرخش و زمان نگهداری بستگی دارد. تحلیل تصاویر درشت ساختار نمونه 10-900Zn در شکل ۶ ج به‌وضوح اتصال دو ورق را در ناحیه اتصال جایی که شانه ابزار اعمال می‌شود را نشان می‌دهد. تصاویر به‌وضوح نشان می‌دهند که اتصال دو ورق عمدتاً در ناحیه تحت تأثیر ابزار شکل‌گرفته است. اثرات مکانیکی فرآیند شامل فرورفتگی ابزار و علائم چرخش به‌خوبی بر روی سطوح نمونه مشهود است. ترکیب فشار و حرارت اعمال شده توسط ابزار اتصال موجب همگرایی فلزات پایه و فشرده شدن آن‌ها به یکدیگر شده و درعین حال لایه میانی واسط Zn را به حاشیه ناحیه اتصال رانده است. این جابجایی Zn در لبه‌های اتصال منجر به خمش ورق‌های فولادی و آلومینیومی شده است. نکته حائز اهمیت این است که ورق آلومینیومی به‌طور کامل سوراخ نشده است. این مزیت ناشی از استفاده از ابزار بدون پین و اعمال عمق فرورفتگی حاشیه‌ای است که از ویژگی‌های مثبت استفاده از لایه میانی Zn در فرآیند اتصال نقطه‌ای اصطکاکی اغتشاشی محسوب می‌شود. حفظ تقریباً کامل ضخامت فلز آلومینیوم در اتصال نه‌تنها ظاهر بهتری ایجاد می‌کند، بلکه برای بهبود دوام و طول عمر اتصال نیز مفید است. این ویژگی‌ها نشان‌دهنده مزایای روش به‌کارگرفته‌شده در ایجاد اتصالات با کیفیت است [۱۴-۱۷]. آسیب‌های موضعی در ناحیه آلومینیومی است که ناشی از تجمع فلز Zn در حاشیه‌های اتصال هست. با این‌وجود، بررسی کلی فصل مشترک نشان‌دهنده یکنواختی قابل توجه در سرتاسر ناحیه اتصال است، به‌طوری‌که هیچ‌گونه نقص ساختاری، ترک یا تغییر شکل نامنظمی در مرز بین دو ورق مشاهده نمی‌شود. نتایج حاصل از بزرگنمایی‌های بالاتر حاکی از آن است که لایه میانی Zn در بیشتر نواحی فصل مشترک بین دو فلز پایه حضور ندارد. این پدیده احتمالاً ناشی از دو مکانیزم اصلی است، نخست جابجایی فلز Zn به سمت لبه‌های اتصال در حین فرآیند جوشکاری و دوم اثر محلول اچ مورد استفاده که ممکن است بخش‌هایی از لایه Zn را حل کرده باشد. در نتیجه، لایه میانی در تصاویر به‌صورت یک گپ و فضای خالی نمایان شده است. در طرف فولادی اتصال، همان‌طور که در شکل ۶ د مشاهده می‌شود، تغییرات ریزساختاری محسوسی رخ نداده است که این موضوع نشان‌دهنده حرارت ورودی محدود به این ناحیه در طول فرآیند اتصال است. تحلیل ریزساختار نمونه 10-900Zn/N حاوی نانوذرات  $TiO_2$  مشابهت زیادی را با نمونه بدون نانوذرات نشان داد. در سطح درشت‌ساختار، ویژگی‌های کلی نمونه از جمله اثرات سطحی ناشی از ابزار، الگوی جابجایی لایه Zn و میزان آسیب ورق آلومینیومی بسیار مشابه نمونه 10-900Zn بود. این شباهت نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات تأثیر محسوسی بر درشت‌ساختار نمونه‌ها نداشته است.



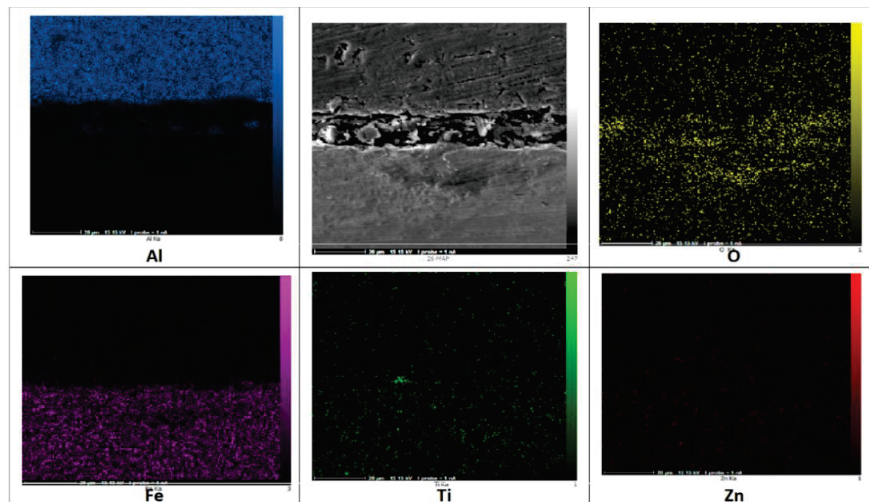
شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه 10-900Zn: الف) مناطق مختلف ریزساختار آلومینیوم در دکمه جوش، ب) ریزساختار SZ آلومینیوم، ج) درشت‌ساختار اتصال و د) ریزساختار فولاد نزدیک فصل مشترک اتصال.

تحلیل تصاویر FESEM نمونه 10-900Zn/N در شکل ۷ نشان‌دهنده کیفیت مطلوب اتصال بین لایه Zn و هر دو ورق آلومینیوم و فولاد است. آنالیز نقطه‌ای در ناحیه اتصال در شکل ۷ الف و نقشه‌برداری عنصری در شکل ۸، حضور نانوذرات  $TiO_2$  را در ناحیه اتصال به‌وضوح تأیید می‌کند که نشان‌دهنده توزیع این نانوذرات در فصل مشترک است. نتایج آنالیز نقطه‌ای در شکل ۷ ب، وجود مقدار قابل‌توجهی آلومینیوم در نزدیکی سمت فولاد را نشان می‌دهد که حاکی از نفوذ مناسب آلومینیوم در این شرایط فرآیندی است. بر اساس بررسی‌های انجام‌شده توسط XRD هیچ نشانه‌ای از تشکیل ترکیب‌های بین فلزی مضر و ترکیب‌های پیوسته Al-Fe در فصل مشترک اتصال شناسایی نشد. نتیجتاً عدم مشاهده پیک‌های مشخص بین‌فلزی در XRD در هر دو نمونه 10-900Zn و 10-900Zn/N که قبلاً توسط سایر پژوهشگران در سایر تحقیقات نیز گزارش شده بود را نمی‌توان به‌عنوان عدم تشکیل این ترکیب‌های تفسیر کرد، بلکه بیشتر ناشی از محدودیت‌های ذاتی روش پراش پرتو ایکس در شناسایی لایه‌های بسیار نازک است [۱۸-۲۱]. در هر صورت عدم تشکیل این ترکیب‌ها و یا تشکیل آن با ضخامت کم در منطقه اتصال از مزایای مهم روش FSSWB محسوب می‌شود، چراکه تشکیل چنین ترکیب‌هایی با ضخامت زیاد معمولاً موجب تردی و کاهش استحکام اتصال می‌گردند. کیفیت پیوند مشاهده‌شده در این نمونه، همراه با توزیع مناسب نانوذرات و عدم تشکیل ترکیب‌های بین فلزی مضر، نشان‌دهنده بهبود خواص مکانیکی ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد افزودن نانوذرات  $TiO_2$  تأثیر مثبتی بر کیفیت اتصال داشته است. این نانوذرات بدون ایجاد فازهای نامطلوب در فصل مشترک اتصال، توانسته‌اند با ایجاد ساختار بهینه کامپوزیتی، عملکرد مکانیکی

اتصال را ارتقا دهند. نقشه‌برداری عنصری شکل ۸ نشان می‌دهد نانوذرات اکسید تیتانیوم به‌صورت یکنواخت در ساختار اتصال توزیع شده‌اند و هیچ تجمع یا توده‌ای از این ذرات مشاهده نشده است. این پراکندگی همگن منجر به تشکیل ساختار کامپوزیتی مطلوبی شده که کیفیت پیوند بین مواد را به‌طور چشمگیری بهبود بخشیده است. حضور یکنواخت نانوذرات موجب تقویت استحکام فصل مشترک بین فویل Zn و فلزات پایه شده و مقاومت بیشتری در برابر تغییر شکل پلاستیک در حین فرآیند لحیم‌کاری - جوشکاری ایجاد کرده است. این ویژگی‌های ساختاری به‌طور مؤثری از آسیب دیدگی فصل مشترک روی-آلومینیوم جلوگیری کرده و در نهایت منجر به تشکیل پیوندی مستحکم و با کیفیت شده است. تقویت ساختار ایجاد شده توسط نانوذرات به‌وضوح در نتایج آزمایش‌های کشش مشهود است، به‌طوری‌که استحکام نهایی اتصال به میزان قابل توجه ۴۳٪ در مقایسه با نمونه بدون نانوذره افزایش یافته است. این بهبود عملکرد ناشی از چندین عامل کلیدی است: اولاً ایجاد ساختار کامپوزیتی که مقاومت مکانیکی را افزایش می‌دهد، و ثانیاً جلوگیری از آسیب‌های احتمالی در حین فرآیند اتصال که منجر به حفظ یکپارچگی اتصال می‌شود.



شکل ۸- الف) تصاویر FESEM و EDS در فصل مشترک اتصال نمونه 10-900Zn/N: الف) آگلومره جزئی نانوذرات اکسید تیتانیوم در فصل مشترک اتصال و ب) نتایج EDS دو سمت اطراف ناحیه فصل مشترک.



شکل ۸- تصویر FESEM و نتایج نقشه‌برداری عنصری از ناحیه فصل مشترک اتصال نمونه 10-900Zn/N.

به منظور ارزیابی ترکیب‌های احتمالی تشکیل شده در نمونه‌های 10-900Zn/N و 10-900Zn، از لبه دو طرف این اتصالات EDS انجام و نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد محلول جامد Al-Zn در لبه اتصال سمت آلومینیوم در هر دو نمونه تشکیل شده است که این موضوع توسط مرادی و همکاران [۲] نیز گزارش شده بود. در لبه اتصال سمت فولاد نتایج آنالیز شامل نسبت‌های Al/Fe/Zn بود که همخوان و منطبق با ترکیب‌ها بین فلزی شناسایی شده محققین پیشین تاکنون نبود که بصورت ترکیب سه تایی Al-Fe-Zn در جدول نشان داده شده است.

جدول ۳- نتایج آنالیز EDS و ترکیب‌های احتمالی تشکیل شده در لبه‌های اتصالات نمونه‌های 10-900Zn/N و 10-900Zn

شماره نمونه	محل آنالیز	Al (wt%)	Fe (wt%)	Zn (wt%)	ترکیب احتمالی
10-900Zn	لبه آلومینیوم	۸۵/۴۰	۵/۱۴	۹/۴۵	محلول جامد Al-Zn [۲]
	لبه فولاد	۶/۷۸	۸۸/۸۷	۳/۴۵	ترکیب سه تایی Al-Fe-Zn
10-900Zn/N	لبه آلومینیوم	۷۷/۴۴	۵/۶۳	۳/۲۸	محلول جامد Al-Zn [۲]
	لبه فولاد	۳۲/۶۱	۳۶/۷۳	۳۴/۹۵	ترکیب سه تایی Al-Fe-Zn

نتایج به‌طور کلی نشان می‌دهد که:

- (۱) لایه Zn نقش مؤثری در ایجاد اتصال بین آلومینیوم و فولاد ایفا کرده است.
- (۲) تاثیر حضور نانوذرات اکسید تیتانیوم در نمونه 10-900Zn/N در بهبود خواص مکانیکی مشهود است.
- (۳) باوجود تئوری امکان تشکیل همزمان مجموعه‌ای از ترکیب‌های بین فلزی Fe-Al مضر با ضخامت‌های مختلف در حضور فویل Zn، بر اساس بررسی‌های انجام‌شده توسط XRD هیچ نشانه‌ای از تشکیل ترکیب‌های بین فلزی مضر و ترکیب‌های پیوسته Al-Fe در فصل مشترک اتصالات نمونه‌های 10-900Zn/N و 10-900Zn شناسایی نشد. این موضوع می‌تواند به چند دلیل باشد: اولاً کنترل حرارت ورودی حین فرآیند که متاثر از تعیین دقیق متغیرهای اتصال بوده و از تشکیل این فازها جلوگیری نموده است. ثانیاً در صورت تشکیل، مقدار این ترکیب‌ها آن‌قدر ناچیز و با ضخامت بسیار کم و در حد چند میکرون بوده که توسط دستگاه XRD قابل تشخیص نبوده‌اند. توزیع این ترکیب‌ها در ناحیه اتصال از این جهت حائز اهمیت است که ترکیب‌های بین فلزی معمولاً ترد و شکننده هستند و می‌توانند تأثیر منفی بر استحکام اتصال بگذارند. بطور کلی کاهش تشکیل این ترکیب‌ها در شرایط بهینه‌شده اتصال، یکی از عوامل کلیدی در دستیابی به اتصالات با استحکام و انعطاف‌پذیری مطلوب محسوب می‌شود [۱۷-۱۵، ۲۲]. نتایج EDS‌های انجام گرفته و گزارش شده در جدول ۳ و عدم مشاهده ترکیب‌های بین فلزی ضخیم در نتایج XRD دو نمونه 10-900Zn/N و 10-900Zn نشان دهنده این موضوع است که مکانیزم تشکیل اتصالات در هر دو اتصال FSSWB با و بدون حضور نانوذرات، از طریق ایجاد محلول جامد Al-Zn در لبه اتصال سمت آلومینیوم و لایه پیوندی سه تایی Al-Fe-Zn در لبه اتصال سمت فولاد بوده که این ترکیب‌ها ضمن ممانعت از تشکیل ترکیب‌های بین فلزی مضر Al-Fe مضر با ضخامت زیاد در فصل مشترک اتصال، به ایجاد استحکام و بهبود خواص مکانیکی اتصالات کمک شایانی نموده است.

**نتیجه‌گیری:** این پژوهش به مطالعه تأثیر سرعت چرخش ابزار و زمان ماند بر خواص مکانیکی و ریزساختار اتصالات اصطکاکی اغتشاشی نقطه‌ای بین ورق‌های نازک آلومینیوم AA6061-T6 و فولاد فوق کم‌کربن EN10130 DC06 به دو روش FSSWB با ابزار پین‌دار و روش FSSWB در حضور لایه واسط Zn با ابزار بدون پین پرداخته است. علاوه بر این، تأثیر استفاده از فویل Zn به‌عنوان لایه میانی و یا افزودن نانوذرات TiO<sub>2</sub> در منطقه اتصال بر خواص اتصال‌ها مورد ارزیابی و نتایج زیر حاصل شد.

۱- در روش FSSWB با ابزار پین‌دار بیشترین نیروی کشش-برش معادل ۲۸۹۰ N در سرعت چرخش ابزار ۱۵۰۰ rpm و زمان توقف ۵ s حاصل شد. پارامترهای بهینه FSSWB، ۱۵۰۰ rpm و ۵ s انتخاب شدند. ترکیب‌های بین فلزی (IMCs) مضر و ضخیم

توسط بررسی‌های انجام گرفته تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و انجام آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) در فصل مشترک جوش نمونه بهینه شناسایی نشد. مکانیزم اصلی اتصال درهم‌قفل‌شدگی مکانیکی در نواحی اطراف هوک‌ها در سوراخ کلید همراه با پیوند متالورژیکی تشخیص داده شد. اضافه نمودن نانوذرات  $TiO_2$  در منطقه اتصال نمونه بهینه، منجر به کاهش ۸۰ درصدی استحکام کشش- برش جوش ناشی از ایجاد اختلال توسط نانوذرات در مکانیزم‌های اصلی اتصال و کاهش درهم‌قفل‌شدگی مکانیکی و پیوند متالورژیکی تشخیص داده شد.

۲- در روش FSSWB در حضور لایه واسط  $Zn$  و ابزار بدون پین بیشترین استحکام کشش- برش برای اتصال پایه تولید شده در سرعت چرخش ابزار ۹۰۰ rpm و زمان ماند ۱۰ s معادل ۲۷۱۱ N حاصل شد. پارامترهای بهینه FSSWB ۹۰۰ rpm و ۱۰ s انتخاب شد. افزودن نانوذرات  $TiO_2$  در شرایط اتصال مجدد با پارامترهای بهینه اتصال منجر به بهبود چشم‌گیر در میزان استحکام کشش- برش تا ۳۸۹۰ N معادل ۴۳ درصد شد. ترکیب‌های بین فلزی (IMCs) مضر و ضخیم در بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و انجام آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) در فصل مشترک هر دو نمونه با بالاترین استحکام کشش- برش شامل نمونه‌های ۱۰-۹۰۰Zn و ۱۰-۹۰۰Zn/N شناسایی نشد. مکانیزم اصلی اتصال ایجاد محلول جامد  $Al-Zn$  در لبه اتصال سمت آلومینیوم و لایه پیوندی سه‌تایی  $Al-Fe-Zn$  در لبه اتصال سمت فولاد تشخیص داده شد.

این مطالعه نشان می‌دهد که بهینه‌سازی پارامترهای فرآیندی مانند استفاده از ابزار بدون پین و استفاده از لایه واسط  $Zn$  همراه با نانوذرات  $TiO_2$  می‌تواند راهکار مؤثری برای بهبود خواص مکانیکی اتصال‌های آلومینیوم- فولاد باشد.

#### ۴-مراجع

- 1- Atheer Najm, Abed, and Sadiq Ghanim Sh. 2021. Investigation the Mechanical Properties of 2024AA of Friction Stir Processing. Journal of Physics: Conference Series 1973 (1): 012045. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012045>.
- 2- Moradi, Kambiz, and Mirsalehi Seyyed Ehsan. 2023. Correction to: Dissimilar Joining of Low-Carbon Steel to 6061-T6 Aluminum Alloy by Novel Method of Pinless Friction Stir Spot Welding-Brazing. Metals and Materials International 29 (1): 174-90. <https://doi.org/10.1007/s12540-022-01288-4>.
- 3- Seli, Hazman, Mokhtar Awang, Ahmad Izani Md. Ismail, Endri Rachman, and Zainal Arifin Ahmad. 2012. Evaluation of Properties and FEM Model of the Friction Welded Mild Steel-Al6061-Alumina. Materials Research 16 (2): 453-67. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000178>.
- 4- Fereiduni, Eskandar, Movahedi Mojtaba, Kokabi Amir Hossein, and Najafi Hossein. 2017. Effect of Dwell Time on Joint Interface Microstructure and Strength of Dissimilar Friction Stir Spot-Welded Al-5083 and St-12 Alloy Sheets. Metallurgical and Materials Transactions A 48 (4): 1744-58. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-3971-7>.
- 5- Alaeibehmand, Saleh, Mirsalehi Seyyed Ehsan, and Eslam RanjbarNodeh. 2021. Pinless FSSW of DP600/Zn/AA6061 Dissimilar Joints. Journal of Materials Research and Technology 15 (November):996-1006. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.071>.
- 6- AWS D8.9/8.9M. 2022. Test methods for evaluating the resistance spot welding behavior of automotive sheet steel materials.
- 7- Manickam, S., Rajendran C., and Balasubramanian V. 2020. Investigation of FSSW parameters on shear fracture load of AA6061 and copper alloy joints. Heliyon, 6(6):e04077. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04077.
- 8- Yang, X.W., Fu T., and Li W.Y. 2014. Friction Stir Spot Welding: A Review on Joint Macro- and Microstructure, Property and Process Modeling. The Scientific World Journal 2014: 697170. <https://doi.org/10.1155/2014/697170>.
- 9- Hu, Tianhan, Li Bolong, Li Zhen, Ding Kai, Wu Tianhai, Pan Hua, and Gao Yulai. 2024. Formation of the Interlock Morphology and Its Role in Refill Friction Stir Spot Welding of Aluminum Alloy to Steel. Metals 14 (11): 1209. <https://doi.org/10.3390/met14111209>.
- 10- Fereiduni, E., Movahedi M., and Kokabi A.H. 2015. Aluminum/Steel Joints Made by an Alternative Friction Stir Spot Welding Process. Journal of Materials Processing Technology 224 (October):1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.04.028>.
- 11- Fereiduni, E., Movahedi M., and Kokabi A.H. 2016. Dissimilar Al/Steel Friction Stir Spot Welding: To



- Penetrate into the Lower Steel Sheet or Not? Science and Technology of Welding and Joining 21 (6): 466–72.
- 12- Yang, Q., Mironov S., Sato Y.S., and Okamoto K. 2010. Material Flow during Friction Stir Spot Welding. *Materials Science and Engineering A* 527 (16–17): 4389.
  - 13- Rojikin, Setiyo, Muhayat Nurul, and Triyono Triyono. 2018. Effect of Rotation Speed on Mechanical Properties and Microstructure of Friction Stir Spot Welding (FSSW) Al 5052 - Steel SS400. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 420 (1): 012023. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/420/1/012023>.
  - 14- Escalera-Lozano, R., Pech-Canul M. I., Pech-Canul M. A., Montoya-Davila M., and Uribe-Salas A.. 2010. The Role of Mg2Si in the Corrosion Behavior of Al-Si-Mg Alloys for Pressureless Infiltration. *The Open Corrosion Journal* 3 (1): 73–79 . <https://doi.org/10.2174/1876503301003010073>.
  - 15- Beygi, Reza, Galvão Ivan, Akhavan-Safar Alireza, Pouraliakbar Hesam, Fallah Vahid, and F. M. da Silva Lucas. 2023. Effect of Alloying Elements on Intermetallic Formation during Friction Stir Welding of Dissimilar Metals: A Critical Review on Aluminum/Steel. *Metals* 13 (4): 768. <https://doi.org/10.3390/met13040768>.
  - 16- Deevi, Seetharama C. 2021. Advanced Intermetallic Iron Aluminide Coatings for High Temperature Applications. *Progress in Materials Science* 118 (May):100769. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100769>.
  - 17- Beygi, R., Carbas R.J.C., Barbosa A.Q., Marques E.A.S., and da Silva L.F.M. 2023. Buttering for FSW: Enhancing the Fracture Toughness of Al-Fe Intermetallics through Nanocrystallinity and Suppressing Their Growth. *Journal of Manufacturing Processes* 90 (March):233–41. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.02.001>.
  - 18- Chitturi, V., Rao A.C., and Reddy, G.M. 2020. Investigation of Weld Zone and Fracture Surface of Friction Stir Lap Welded AA6061-T6 to Mild Steel Joints. *Coatings* 10 (11): 1062. <https://doi.org/10.3390/coatings10111062><https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.03.082A>
  - 19- Abd Elnabi M.H., Khalifa M.H., and Elshazly E.S. 2016. Evaluation of the formation of intermetallic compounds at interface in dissimilar friction stir welding of Al–Steel. *Journal of Materials Research and Technology* 5 (3): 234–240. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.07.004>.
  - 20- Sun, Y.F., Fujii H., Takaki N., and Okitsu, Y. 2015. Interface characteristics and mechanical properties of dissimilar Al–steel joints by friction stir lap welding. *Materials & Design* 62: 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.05.026>
  - 21- Sato, Y.S., Urata M., Kokawa H., and Ikeda K. 1999. Microstructural evolution of 6063 aluminum during friction-stir welding. *Metallurgical and Materials Transactions A* 30 (9): 2429–2437
  - 22- Davis, Joseph R., 1998. *Metals Handbook Desk Edition*. ASM International. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.mhde2.9781627081993>.

## اثر آلیاژسازی جزئی با فسفر بر ریزساختار و رفتار عملکردی آلیاژ لحیم Sn<sub>63</sub>Pb<sub>37</sub>

بنیامین امانی راد<sup>۱</sup>، حامد شاه میر<sup>۲</sup>، علیرضا درخشنده<sup>۳</sup>، سید محمدرضا مرتضوی<sup>۴</sup>، سید وحیدرضا سیدوکیلی<sup>۵</sup>

۱- کارشناس ارشد، مهندسی مواد، شرکت ارزیب صنعت

۲- استادیار، مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

۳- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

۴- کارشناس ارشد، مهندسی مواد، شرکت ارزیب صنعت

۵- دکتری، مهندسی مواد، شرکت ارزیب صنعت

benyaminamanirad@gmail.com

### چکیده

در این پژوهش، اثر افزودن مقادیر جزئی فسفر بر رفتار ریزساختار، خواص مکانیکی، ترشوندگی و اکسیداسیون آلیاژ لحیم Sn<sub>63</sub>Pb<sub>37</sub> (درصد وزنی) مورد بررسی قرار گرفت. سه ترکیب لحیم شامل ۰، ۵۰ و ۱۵۰ ppm فسفر از طریق افزودن کنترل شده آمیزان Sn-P به آلیاژ مذکور تهیه شدند. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، آزمون‌های ترشوندگی برای ارزیابی زاویه تماس و کیفیت پخش‌شدگی، آزمون اکسیداسیون برای بررسی میزان تشکیل لایه اکسیدی سطحی، و آزمون کشش برای تعیین خواص مکانیکی و آنالیز میکروسکوپ نوری جهت بررسی ریزساختاری انجام گرفت. نتایج نشان داد که افزودن مقادیر اندک فسفر موجب بهبود ترشوندگی و کاهش تشکیل اکسید سطحی می‌شود، در حالی که افزایش بیش از حد آن می‌تواند سبب افت قابل توجه خواص داکتیلیتی و اکسیداسیون شود.

کلمات کلیدی: آلیاژ لحیم Sn<sub>63</sub>Pb<sub>37</sub>، ریزساختار، خواص مکانیکی، ترشوندگی، اکسیداسیون

### ۱- مقدمه

آلیاژهای لحیم بر پایه قلع-سرب، به‌ویژه آلیاژ Sn<sub>63</sub>Pb<sub>37</sub>، از پرکاربردترین مواد اتصال‌دهنده در صنایع الکترونیک محسوب می‌شوند. این آلیاژ به دلیل دمای ذوب پایین، ترشوندگی مناسب، و خواص مکانیکی مطلوب، کاربرد وسیعی در فرآیندهای لحیم‌کاری قطعات دارد. با این حال، یکی از چالش‌های مهم در استفاده از این آلیاژها، اکسیداسیون سطحی و تشکیل سرباره در هنگام ذوب و نگهداری مذاب است که منجر به کاهش کیفیت لحیم‌کاری، افزایش مصرف قلع و افت بازدهی تولید می‌گردد [۱]. بهبود رفتار اکسیداسیون در آلیاژهای لحیم معمولاً از طریق افزودن عناصر آلیاژی جزئی انجام می‌شود. در این میان، فسفر (P) به‌عنوان یکی از عناصر مؤثر شناخته شده است که در مقادیر کم (در حد چند هزارم درصد وزنی) می‌تواند نقش قابل توجهی در بهبود خواص سطحی و پایداری مذاب داشته باشد [۲]. فسفر افزوده‌شده علاوه بر ایفای نقش یاد شده، این عنصر موجب ریزدانه‌سازی و کاهش تشکیل اکسید سطحی نیز می‌گردد [۱]. افزودن مقادیر بسیار اندک فسفر (حدود ۰.۰۱-۰.۰۲ درصد وزنی) به آلیاژ لحیم، با کاهش فرآیندهای اکسیداسیون و محدودسازی تشکیل سرباره در سطح مذاب، موجب بهبود شرایط سطحی می‌شود. این پدیده به‌طور غیرمستقیم موجب بهبود پایداری ترشوندگی و گسترش لحیم در طول زمان، به‌ویژه در فرآیندهای لحیم‌کاری موجی و غوطه‌وری خواهد شد [۳].

بنابراین، تعیین مقدار بهینه فسفر در آلیاژهای Sn-Pb برای دستیابی به توازن بین پایداری سطحی، خواص مکانیکی، ریزساختار مطلوب و خواص لحیم‌پذیری، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش، اثر افزودن مقادیر مختلف فسفر (از طریق آلیاژ پایه Sn-P) بر رفتار اکسیداسیون، ترشوندگی، مکانیکی و ریزساختار آلیاژ Sn<sub>63</sub>Pb<sub>37</sub> بررسی می‌شود.

**۲- روش پژوهش**

به منظور بررسی اثر افزودن فسفر بر خواص آلیاژ  $\text{Sn}_{63}\text{Pb}_{37}$  (درصد وزنی)، سه ترکیب لحیم با مقادیر متفاوت فسفر شامل ۰، ۵۰ و ۱۵۰ ppm تهیه شد. آلیاژ پایه از ذوب همزمان قلع و سرب خالص با خلوص بالای ۹۹/۹٪ در بوته‌ی گرافیتی و در دمای  $260^{\circ}\text{C}$  به دست آمد. افزودن فسفر به مذاب در حین ریخته‌گری و از طریق آمیزان قلع-فسفر (Sn-P) با ترکیب اسمی  $\text{Sn}_{95}\text{P}_5$  (درصد وزنی) انجام گرفت. مقادیر از پیش محاسبه‌شده‌ی آمیزان متناسب با درصد فسفر موردنظر به مذاب افزوده شد و پس از هم‌زدن ملایم به مدت چند دقیقه، بلافاصله عملیات ریخته‌گری در قالب فلزی پیش گرم شده صورت گرفت. پس از انجام، نمونه‌ها جهت انجام آزمون‌های ترشوندگی، رفتار اکسیداسیون و کشش آماده‌سازی گردیدند. همچنین آنالیز شیمیایی آلیاژ توسط کوانتومتری و مقادیر فسفر توسط آزمون ICP صورت پذیرفت. برای آزمون کشش نمونه‌هایی با استاندارد ASTM E8 تهیه و توسط دستگاه یونیورسال سنتام با نرخ کرنش آغازین  $10^{-3}$  بر ثانیه کشیده شدند. ازدیاد طول با محاسبه اندازه طول گیج، پیش و پس از شکست صورت پذیرفت. برای آزمون ترشوندگی نمونه‌هایی به وزن ۵۰ میلی‌گرم تهیه و روی صفحه مسی پیش گرم شده در دمای  $235^{\circ}\text{C}$  قرار داده شدند. لازم به ذکر است، روی سطح مسی قبل از قراردهی آلیاژ لحیم، میزان یک قطره فلاکس لحیم‌کاری پایه الکل اعمال گردید. پس از ذوب و اعمال سرمایش تا دمای اتاق به منظور انجام، سطح مقطع نمونه جهت اندازه‌گیری زاویه ترشوندگی مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور آزمون اکسیداسیون، میزان ۱۰ گرم از سه آلیاژ فرآوری شده روی سطح داغ با دمای کنترل شده  $300^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت قرار داده شد، سپس سطح نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. لازم به ذکر است دمای متداول حمام لحیم در صنعت  $260^{\circ}\text{C}$  است، با این حال برای تسریع اکسیداسیون و مشاهده اثرگذاری فسفر بر آلیاژ لحیم، دمای بالاتری برای آزمون اکسیداسیون در نظر گرفته شد.

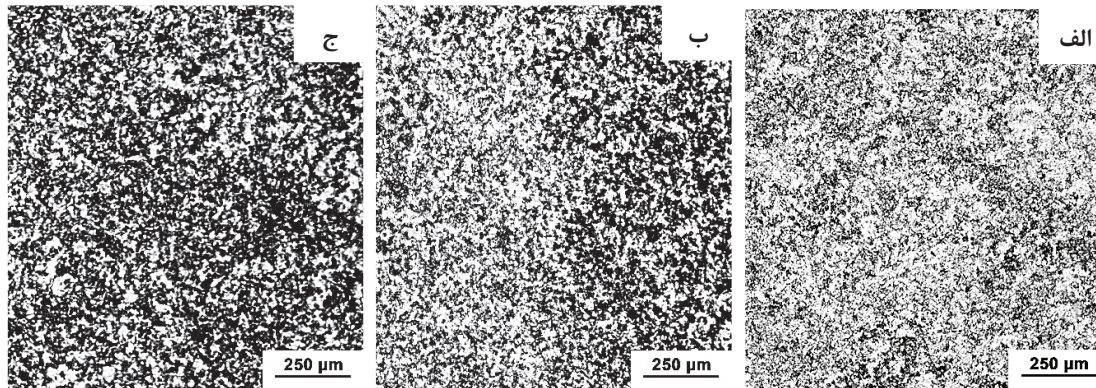
**۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری**

جدول ۱ نتایج آزمون کوانتومتری روی آلیاژ پایه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، آنالیز آلیاژ مورد بررسی مطابق استاندارد BS EN ISO 9453:2020 است. به منظور سنجش دقیق عنصر فسفر از آزمون ICP بهره گرفته شد و متعاقباً مقادیری برابر ۵۲ و ۱۴۷ ppm به ترتیب برای دو آلیاژ حاوی فسفر بدست آمد که تطابق خوبی با مقدار اسمی بود.

جدول ۱- درصد وزنی عناصر آلیاژ لحیم  $\text{Sn}_{63}\text{Pb}_{37}$ .

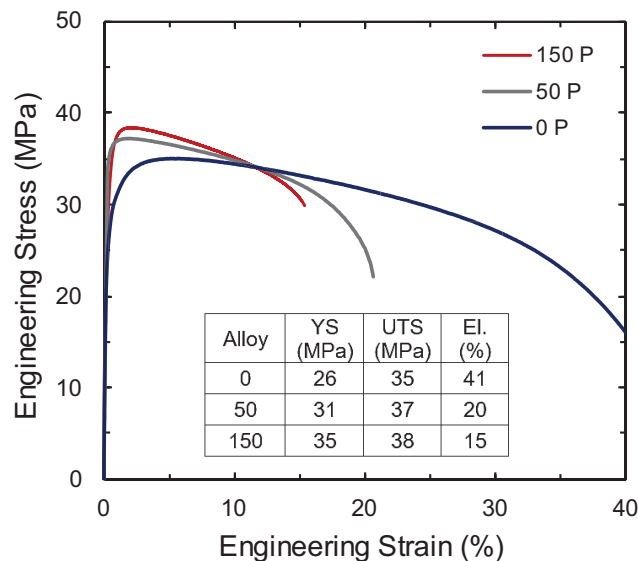
Sn	Pb	Sb	Bi	Cd	Cu	Au
~۶۳/۹	۳۷/۰۲	۰/۰۲۸	۰/۰۰۲	۰/۰۰۰۳	<۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۱
In	Ag	Al	As	Fe	Ni	Zn
۰/۰۰۳	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۰۱	<۰/۰۰۸	۰/۰۰۳	<۰/۰۰۰۲	<۰/۰۰۰۳

آلیاژ لحیم بدون فسفر، از یک زمینه پیوسته غنی از قلع با ذرات یا صفحات غنی از سرب با پراکندگی یکنواخت در ابعاد چند میکرومتر تشکیل شده است که ساختاری دوفازی ریز را ایجاد می‌کند. همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، با افزایش محتوای فسفر به آلیاژ، تغییر محسوسی بر این ساختار ایجاد نمی‌شود. افزودن عنصر فسفر باعث کاهش اندازه متوسط ذرات سرب شده و یک شبکه پراکنده از ذرات یوتکتیکی را تشکیل می‌دهد [۵ و ۴].



شکل ۱- تصاویر ریزساختار آلیاژ لحیم Sn<sub>63</sub>Pb<sub>37</sub> حاوی ۰، ۵۰ و ۱۵۰ ppm فسفر.

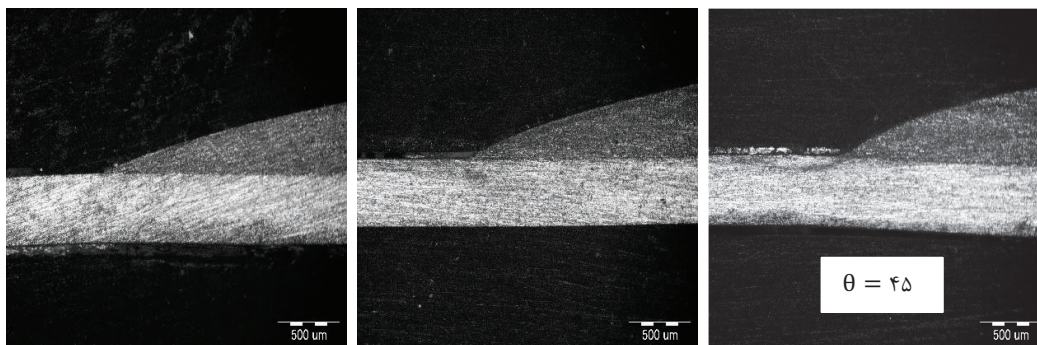
به‌منظور ارزیابی اثر افزودن فسفر بر رفتار مکانیکی آلیاژ Sn<sub>63</sub>Pb<sub>37</sub>، آزمون کشش بر سه نمونه آلیاژ لحیم Sn<sub>63</sub>Pb<sub>37</sub> حاوی ۰، ۵۰ و ۱۵۰ ppm فسفر انجام شد (شکل ۲). نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار فسفر، مقدار تنش تسلیم و استحکام نهایی به‌طور محسوسی افزایش می‌یابد؛ به‌طوری‌که تنش تسلیم (YS) از ۲۶MPa در نمونه بدون فسفر به ترتیب به ۳۱ و ۳۵MPa و مقدار استحکام نهایی (UTS) از ۳۷ به ۳۵MPa و ۳۸MPa در نمونه‌های ۵۰ و ۱۵۰ ppm افزایش یافته است. این روند بیانگر نقش فسفر در ایجاد رسوبات ریز غنی از فسفر، ریزدانه‌سازی نسبی و افزایش مقاومت لغزش مرزدانه است [۶].



شکل ۲- آزمون کشش آلیاژ لحیم Sn<sub>63</sub>Pb<sub>37</sub> حاوی ۰، ۵۰ و ۱۵۰ ppm فسفر.

با وجود افزایش استحکام، افزودن فسفر موجب کاهش قابل توجه داکتیلیتی شده است؛ به طوری که ازدیاد طول از ۴۱٪ در نمونه فاقد فسفر به ۲۰٪ و سیس ۱۵٪ در نمونه‌های ۵۰ و ۱۵۰ ppm کاهش یافته است. این افت داکتیلیتی را می‌توان به تشکیل فازهای بین‌فلزی Sn-P با ماهیت شکننده، تمرکز تنش موضعی در اطراف رسوبات فسفردار و محدود شدن قابلیت تغییرشکل فاز Sn-Pb نسبت داد [۷]، [۸]. بررسی منحنی‌های تنش-کرنش نیز نشان می‌دهد که نمونه‌های حاوی فسفر سریع‌تر به پیک تنش می‌رسند، ناحیه کرنش یکنواخت کوتاه‌تری دارند و زودتر دچار شکست می‌شوند، در حالی که نمونه بدون فسفر رفتار داکتیل‌تری داشته و ناحیه تغییرشکل یکنواخت آن گسترده‌تر است.

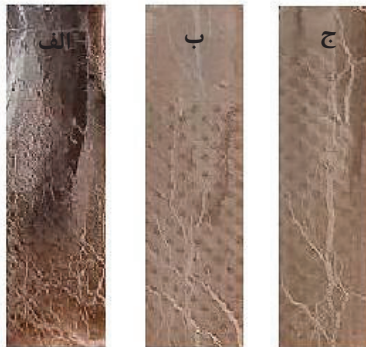
آزمون ترشوندگی به منظور ارزیابی تأثیر مقدار فسفر بر زاویه تماس مذاب Sn<sub>۶۳</sub>Pb<sub>۳۷</sub> انجام شد. با توجه به شکل ۳، نتایج گواه آن است که افزودن فسفر باعث کاهش قابل توجه زاویه تماس و در نتیجه بهبود ترشوندگی می‌شود. نمونه بدون فسفر زاویه‌ای برابر ۴۵ درجه داشت که نشان‌دهنده‌ی ترشوندگی مناسب و پایداری کمتر مذاب بر روی زیرلایه است. با افزودن ۵۰ ppm فسفر زاویه تماس به ۲۸ درجه کاهش یافته و این مقدار بیانگر بهبود قابل ملاحظه در پهن شدن مذاب و کاهش انرژی سطحی است. کاهش بیشتر زاویه تماس در نمونه ۱۵۰ ppm فسفر تا مقدار ۲۰ درجه نشان می‌دهد که فسفر با ایجاد لایه‌های سطحی پایدارتر فرایند ترشوندگی را تسهیل می‌کند.



شکل ۳- آزمون ترشوندگی آلیاژ لحیم Sn<sub>۶۳</sub>Pb<sub>۳۷</sub> حاوی الف) ۰، ب) ۵۰ و ج) ۱۵۰ ppm فسفر.

به منظور بررسی اثر فسفر بر رفتار اکسیداسیون آلیاژ Sn<sub>۶۳</sub>Pb<sub>۳۷</sub>، نمونه‌ها به مدت ۶ ساعت در دمای ۳۰۰ °C مورد و اتمسفر هوا آزمون قرار گرفتند (شکل ۴). بررسی کیفی نمونه‌ها گواه آن است که نمونه فاقد فسفر دارای بیشترین میزان تشکیل لایه‌های اکسیدی، تیرگی سطح و ایجاد ترک‌های گسترده در پوسته اکسیدی است (شکل ۴-الف). این موضوع بیانگر آن است که مذاب بدون فسفر تمایل بالایی به اکسیداسیون و رشد لایه‌های غیرهمگن اکسیدی دارد [۹]، [۱۰]. در نمونه حاوی ۵۰ ppm فسفر (شکل ۴-ب)، شدت اکسیداسیون به طور محسوسی کاهش یافته و سطح نمونه یکنواخت‌تر و روشن‌تر به نظر می‌رسد. لایه‌های اکسیدی نازک‌تر بوده و شبکه ترک‌های سطحی به مراتب محدودتر است. در نمونه ۱۵۰ ppm فسفر (شکل ۴-ج)، گرچه همچنان میزان اکسیداسیون نسبت به نمونه بدون فسفر کمتر است، اما نسبت به نمونه ۵۰ ppm افزایش نسبی در تشکیل رگه‌های سطحی و ترک‌های اکسیدی مشاهده می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که افزودن بیش از حد فسفر می‌تواند منجر به تشکیل لایه‌های ضخیم‌تر و نسبتاً تردتر اکسیدی شده و اثر حفاظتی فسفر در غلظت‌های بالاتر کاهش یابد [۳]، [۱۱]، [۱۲]. در مجموع، نتایج آزمون اکسیداسیون نشان می‌دهد که مقدار بهینه فسفر برای کاهش نرخ اکسیداسیون و ایجاد پایداری سطحی بالاتر، در

حدود ۵۰ ppm است؛ زیرا نمونه‌های بدون فسفر اکسیداسیون شدید و نمونه‌های با فسفر زیاد (۱۵۰ ppm) تشکیل لایه‌های اکسیدی شکننده‌تر شده‌اند.



شکل ۴- آزمون اکسیداسیون آلیاژ لحیم Sn۶۳Pb۳۷ حاوی الف) ۰، ب) ۵۰ و ج) ۱۵۰ ppm فسفر پس از قراردادی در دمای ۳۰۰ °C به مدت ۶ ساعت در معرض هوا.

بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، آلیاژ حاوی ۵۰ ppm فسفر بهترین ترکیب از خواص را ارائه می‌دهد و به‌عنوان ترکیب بهینه شناسایی شد. اگرچه نمونه ۱۵۰ ppm از نظر ظرافت ریزساختاری، خواص ترشوندگی و اندکی بهبود استحکام برتری نشان داد، اما افزایش بیش‌ازحد فسفر منجر به کاهش مقاومت به اکسیداسیون و احتمال تشکیل فازهای شکننده و اکسیدهای سطحی ضخیم‌تر گردید. همچنین میزان داکتیلیتی کاهش پیدا کرد که می‌تواند قابلیت اطمینان اتصالات لحیمی را به خطر اندازد. بنابراین، غلظت ۵۰ ppm با ایجاد تعادل بهینه بین اکسیداسیون کنترل‌شده، خواص مکانیکی مناسب و پایداری فرآیند، به‌عنوان بهترین ترکیب برای کاربردهای صنعتی توصیه می‌شود.

#### ۴- مراجع

- [1] J. Körmeny, J. Vavro, and J. Vavro, "The Influence of Temperature on the Production of Antioxidant Tin-Phosphorus Alloy," *Manufacturing Technology*, vol. 24, no. 5, pp. 791–801, Nov. 2024, doi: 10.21062/mft.2024.083.
- [2] K. Sweatman, T. Nishimura, and T. Fukami, "THE EFFECTS OF PHOSPHORUS IN LEAD-FREE SOLDERS," 2015.
- [3] O. Y. Yao, Q. Hu, F. W. Zhang, and Z. G. Wang, "Effect of P on the Anti-Oxidation of SnPb Solder and the Mechanism Research," *MSF*, vol. 687, pp. 26–33, Jun. 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.687.26.
- [4] M. Aksoy, V. Kuzucu, and H. Turhan, "A note on the effect of phosphorus on the microstructure and mechanical properties of leaded-tin bronze," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 124, no. 1–2, pp. 113–119, Jun. 2002, doi: 10.1016/S0924-0136(02)00137-1.
- [5] X. Ren, X. Zhang, X. Hong, and J. Ren, "Microstructure analysis and mechanical properties of phosphorus-reinforced ZCuPb20Sn5 alloy," *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, p. 13297, Sep. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-49441-1.
- [6] G. Li, Y. Shi, H. Hao, Z. Xia, Y. Lei, and F. Guo, "Effect of phosphorus element on the comprehensive properties of Sn–Cu lead-free solder," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 491, no. 1–2, pp. 382–385, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.10.190.
- [7] H. Huang, X. Wei, D. Tan, and L. Zhou, "Effects of phosphorus addition on the properties of Sn-9Zn lead-free solder alloy," *Int J Miner Metall Mater*, vol. 20, no. 6, pp. 563–567, Jun. 2013, doi: 10.1007/s12613-013-0766-8.



- [8] Z. Meng, Z. Li, J. He, Q. Wang, S. Cai, and C. Liu, “Mechanical Properties and Evolution Behaviors of Different Sn63Pb37 Solders Under Reliability Test,” in *2024 25th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*, Aug. 2024, pp. 1–3. doi: 10.1109/ICEPT63120.2024.10668629.
- [9] P. D. Sonawane, V. K. Bupesh Raja, K. Palanikumar, E. Ananda Kumar, N. Aditya, and V. Rohit, “Effects of gallium, phosphorus and nickel addition in lead-free solders: A review,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 46, pp. 3578–3581, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.01.335.
- [10] A.-P. Xian and G.-L. Gong, “Surface oxidation of molten Sn–0.07 wt% P in air at 280 °C,” *J. Mater. Res.*, vol. 23, no. 6, pp. 1532–1536, Jun. 2008, doi: 10.1557/JMR.2008.0202.
- [11] A.-P. Xian and G.-L. Gong, “Oxidation Behavior of Molten Tin Doped with Phosphorus,” *Journal of Elec Materi*, vol. 36, no. 12, pp. 1669–1678, Nov. 2007, doi: 10.1007/s11664-007-0288-0.
- [12] D.-G. Kim, J.-W. Kim, J.-G. Lee, H. Mori, D. J. Quesnel, and S.-B. Jung, “Solid state interfacial reaction and joint strength of Sn–37Pb solder with Ni–P under bump metallization in flip chip application,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 395, no. 1–2, pp. 80–87, May 2005, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.11.038.

## پنجرهٔ بهینه پارامترهای فرآیندی سوپرآلیاژ اینکونل ۹۳۹ به منظور تولید با روش ذوب لیزری بستر پودر

فاطمه اصغری<sup>۱</sup>، مهسا قدسی<sup>۲</sup>، مصطفی کلهر<sup>۳</sup>، فرزاد خدابخشی<sup>۴</sup>، محسن علی آبادی<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی مقطع دکتری، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه تهران

۲- گروه مپنا، شرکت توگا، تهران

۳- دانشجوی مقطع کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه تهران

۴- دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه تهران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: fkhodabakhshi@ut.ac.ir

### چکیده

سوپرآلیاژ اینکونل ۹۳۹ به دلیل پایداری حرارتی بالا، مقاومت خزشی مناسب، استحکام در دماهای بالا و مقاومت به خوردگی در ساخت توربین‌های گازی کاربرد گسترده‌ای دارد [۱]. با این حال، فرایندهای تولید متعارف برای IN939، مانند ریخته‌گری و آهن‌گری، با چالش‌هایی مانند چرخه‌های تولید طولانی، هزینه‌های بالا و محدودیت‌هایی در دستیابی به هندسه‌های پیچیده مواجه هستند. فرآیند ذوب بستر پودر با لیزر، راه حلی امیدوارکننده برای غلبه بر محدودیت‌های هندسی و عملکرد قطعات IN939 است اما با چالش‌هایی مانند حساسیت به ترک خوردگی، تخلخل و ناهمسانگردی ریزساختاری همراه است [۵-۲]. این رو تعیین پارامترهای دقیق و پایدار فرآیندی برای دستیابی به ریزساختار همگن و کاهش عیوب، ضرورتی اساسی در توسعه ساخت افزایشی این آلیاژ دارد. این پژوهش با هدف بهینه‌سازی پارامترهای ساخت و دستیابی به پنجره‌ای بهینه برای تولید قطعات IN939 با حداقل عیوب و ریزساختار همگن انجام شد، که در نتیجه تعیین ترکیب مناسبی از توان لیزر، سرعت اسکن و فاصله اسکن برای دستیابی به کیفیت ساخت قابل‌اتکا ضروری بود. بر همین اساس، یک ماتریس پارامتری جامع شامل توان لیزر (۲۵۰-۱۵۰ وات)، سرعت اسکن (۱۸۰۰-۱۰۰۰ میلی‌متر بر ثانیه) و فاصله اسکن (۰/۰۶ و ۰/۰۸ میلی‌متر) با ضخامت لایه ثابت ۰/۰۳ میلی‌متر و الگوی چرخش ۶۷° تدوین شد و ۵۲ نمونه مکعبی کوچک با ابعاد ۵×۵×۱۰ میلی‌متر مکعب بر اساس آن پرینت گردید. تصاویر متالوگرافی سطوح پولیش شده نشان داد که بخشی از پارامترهای ساخت منجر به ایجاد عیوبی مثل ترک، تخلخل، ذوب ناقص یا حفرات کلیدی شده است. ارزیابی اولیه منجر به شناسایی ۲۴ نمونه باکیفیت نسبتاً مناسب گردید. در ادامه برای تکمیل تحلیل، چگالی واقعی نمونه‌ها به روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. علاوه بر آن، مقادیر چگالی نسبی و چگالی انرژی حجمی برای تمام نمونه‌ها محاسبه شد تا تأثیر هم‌زمان توان، سرعت اسکن، فاصله اسکن و ضخامت لایه با یک شاخص ترکیبی قابل مقایسه باشد. نتایج نشان داد که رابطه چگالی نسبی با VED به صورت منحنی سهمی‌گون است؛ به طوری که بهترین چگالی در بازهٔ میانی VED حاصل شده و مقادیر بسیار کم یا بسیار زیاد موجب بروز عیوب ناشی از ذوب ناقص یا حفره کلیدی می‌شوند. نمونه‌های منتخب اولیه نیز عمدتاً در همین بازه بهینه قرار داشتند و این موضوع اعتبار غربالگری متالوگرافی را تأیید کرد.

در مرحلهٔ دوم، نمونه‌های منتخب مرحلهٔ اول با محلول اچ مناسب حکاکی شدند تا هندسهٔ حوضچه‌های ذوب، یکنواختی ریزساختار و وجود عیوب ارزیابی شوند. بررسی دقیق ریزساختار نشان داد که از میان ۲۴ نمونهٔ اولیه، تنها ۷ نمونه دارای حوضچه‌های ذوب پایدار، نسبت پهنا به عمق متعادل، ریزساختار یکنواخت و عاری از عیوب بحرانی بودند. بررسی سختی‌سنجی

<sup>۱</sup>Inconel 939 (IN939)

<sup>۲</sup>Laser Powder Bed Fusion (L-PBF)

<sup>۳</sup>Archimedes' Method

<sup>۴</sup>Volume Energy Density (VED)



نیز نشان داد که نمونه‌های منتخب دارای سختی‌های یکنواخت و در بازه مورد انتظار هستند. در مرحله نهایی، برای اطمینان از پایداری شرایط بهینه، پارامترهای منتخب برای پرینت نمونه‌های بزرگ‌تر با ابعاد  $20 \times 20 \times 20$  میلی‌متر مکعب مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج متالوگرافی این نمونه‌ها نشان داد که کیفیت ساخت حتی با افزایش ابعاد نیز حفظ شده است؛ ریزساختار در نواحی مرکزی همگن بوده و میزان ترک و حفره بسیار کم است. البته در نواحی مرزی نمونه‌های بزرگ افزایش عمق حوضچه و مقدار اندکی ترک مرزی دیده شد که به شرایط سرمایش متفاوت لبه‌ها نسبت داده می‌شود، اما این ترک‌ها از نوع بحرانی نیستند و بر عملکرد قطعه در سرویس اثر قابل توجهی ندارند. در مجموع، نتایج این پژوهش نشان داد که رویکرد مرحله‌ای شامل غربالگری بر اساس میزان تخلخل، تحلیل VED و چگالی حجمی، و بررسی ریزساختار پس از حکاکی، روشی مؤثر و قابل‌انکا برای تعیین پارامترهای بهینه پرینت آلیاژ IN939 در فرآیند LPBF است و این پارامترها قابلیت تعمیم به ابعاد بزرگ‌تر و کاربرد نیمه‌صنعتی را دارند.

**کلمات کلیدی:** اینکونل ۹۳۹، ذوب لیزری بستر بودر، پارامترهای فرآیند ساخت، چگالی، ریزساختار یکنواخت

## مراجع

- [1] S. Li, S. Gao, W. Zhang, G. Lu, L. Cui, L. Li, Y. Ma, S. Wang, Study of the Crack and Porosity Regulation of a Non-weldable Ni-Based Superalloy Fabricated by Laser Powder Bed Fusion, *Journal of Materials Engineering and Performance* (2024) 1-12.
- [2] M. Shahwaz, P. Nath, I. Sen, Recent Advances in Additive Manufacturing Technologies for Ni-Based Inconel Superalloys—A Comprehensive Review, *Journal of Alloys and Compounds* (2024) 177654.
- [3] B. Zhang, H. Ding, A.C. Meng, S. Nemati, S. Guo, W. Meng, Crack reduction in Inconel 939 with Si addition processed by laser powder bed fusion additive manufacturing, *Additive Manufacturing* 72 (2023) 103623.
- [4] Y.T. Tang, C. Panwisawas, J.N. Ghoussoub, Y. Gong, J.W. Clark, A.A. Németh, D.G. McCartney, R.C. Reed, Alloys-by-design: Application to new superalloys for additive manufacturing, *Acta Materialia* 202 (2021) 417-436.
- [5] G.M. Volpato, U. Tetzlaff, M.C. Fredel, A comprehensive literature review on laser powder bed fusion of Inconel superalloys, *Additive manufacturing* 55 (2022) 102871.

## بررسی خواص سایشی پوشش‌های کامپوزیتی کاربید وانادیوم/کاربید کروم روی فولاد W1 در محیط پودر فشرده به روش نفوذ واکنشی حرارتی

مینا دادخواه<sup>۱</sup>، سید عبدالکریم سجادی<sup>۲</sup>

۱- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲- استاد، مهندسی و علم مواد، دانشگاه فردوسی مشهد

Dadkhah2976@gmail.com

### چکیده

اغلب برای افزایش طول عمر قالب‌ها و قطعات و به طور کلی ابزاری که در معرض نیروهای سایشی قرار دارند از پوشش‌های کاربیدی استفاده می‌شود. هدف از این پژوهش، تشکیل پوشش دولایه کاربید کروم و کاربید وانادیوم روی فولاد ابزار سردکار AISI W1 به روش نفوذ واکنشی حرارتی در محیط پودر فشرده در دماها و زمان‌های مختلف و بررسی خواص فیزیکی، مکانیکی، این نوع پوشش‌ها می‌باشد. برای این منظور، فرایند پوشش‌دهی کاربید وانادیوم-کروم در سه دمای ۹۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۵۰ °C و زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت انجام شد. نتایج نشان داد که لایه پوششی برای پوشش‌های دولایه بدون تخلخل و به صورت یکنواخت و فشرده تشکیل شده است. علاوه بر آن، با توجه به افزایش ضخامت لایه پوششی در زمان‌های بالاتر، سختی سطح و مقاومت به سایش لایه پوششی افزایش یافت. زیرا با افزایش سختی سطح، مقاومت سایشی نیز بهبود می‌یابد.

کلمات کلیدی: پودر فشرده، پوشش کاربیدی، نفوذ واکنشی حرارتی، سایش.

### مقدمه

شکست در ابزارآلات به دلیل فرایندهای سایش و خستگی در سطح قالب تحت شرایط تنش پیچیده اتفاق می‌افتد [۱]. پوشش‌های کاربیدی به علت خواص خوب فیزیکی و مکانیکی اهمیت به‌سزایی در صنعت داشته‌اند و غالباً برای افزایش طول عمر قالب‌ها در آهنگری گرم و سرد، متالورژی پودر، تزریق پلاستیک و به‌طور کلی ابزارآلاتی که در معرض نیروهای سایشی قرار دارند، استفاده می‌شوند. فرایندهای پوشش‌دهی گوناگونی امروزه به کار گرفته می‌شوند. رایج‌ترین آنها شامل رسوب شیمیایی فاز بخار (CVD)<sup>۱</sup>، رسوب فیزیکی فاز بخار (PVD)<sup>۲</sup>، پاشش حرارتی (TS)<sup>۳</sup> و روش نفوذ واکنشی حرارتی (TRD)<sup>۴</sup> می‌باشند [۲،۳،۴]. روش نفوذ واکنشی حرارتی، روشی برای ایجاد یک پوشش سخت کاربیدی، نیتریدی و یا کربونیتریدی بر روی سطح فولاد می‌باشد. هر دو روش رسوب شیمیایی فاز بخار (CVD) و رسوب فیزیکی فاز بخار (PVD) احتیاج به خلأ و اتمسفر کنترل شده همراه با تجهیزات پیچیده دارند که تمامی این عوامل باعث افزایش هزینه‌های فرایند می‌شوند. در مقایسه، روش TRD شامل تجهیزات نسبتاً ساده، ارزان قیمت و با محیط زیست سازگار می‌باشد و همچنین

<sup>1</sup> Chemical vapor deposition (CVD)

<sup>2</sup> Physical vapor deposition (PVD)

<sup>3</sup> Thermal spray (TS)

<sup>4</sup> Thermal reactive diffusion (TRD)

از لحاظ متالورژیکی دارای استحکام چسبندگی عالی پوشش بر روی قطعه کار حتی برای پوشش‌های ضخیم، یکنواختی پوشش در حفرات نازک، می‌باشد.

در این روش کربن زیرلایه فولادی به سطح قطعه کار نفوذ کرده و با عنصر کاربیدساز در محفظه عملیات واکنش داده و یک لایه فشرده کاربیدی با پیوند متالورژیکی قوی با زمینه تشکیل می‌دهد. عناصر کاربیدساز مورد استفاده در این روش مانند وانادیم، نایوبیم، تانتالیم، کروم، مولیبدن و یا تنگستن می‌باشند. معمولاً برای استفاده از عناصر کاربیدساز، ترکیبات اکسیدی یا فلزی این عناصر به کار برده می‌شوند. البته ذکر این نکته ضروری است که باید از یک ماده احیاکننده هم همزمان برای احیای عناصر کاربیدساز در محفظه واکنش نیز استفاده شود [۵،۶].

در فرایند نفوذ واکنشی حرارتی به روش جامد یا همان پودر فشرده ۵ (Pack cementation) فرایند در دماهای آستنیت فولاد و در محیط جامد پودری انجام می‌شود. از مزایای این روش می‌توان به ثابت بودن ابعاد قطعات و نداشتن تغییر ابعادی بعد از انجام فرایند اشاره نمود. همچنین در این روش دیگر نیازی به ذوب کردن مواد نیست و تمامی واکنش‌ها در حالت جامد انجام می‌گیرد [۷].

در این تحقیق از این روش برای ایجاد پوشش لایه‌ای مرکب، حاوی کاربید کروم و کاربید وانادیم، روی یک فولاد ابزار استفاده می‌شود. انتظار می‌رود با ایجاد پوشش لایه‌ای مرکب دوتایی، خواص مقاومت به سایش و سختی زیرلایه نسبت به پوشش‌های تک‌لایه افزایش یابد. این نکته را محققان در پژوهش‌های متفاوت به عنوان مثال، برای پوشش‌های تک‌لایه کاربید کروم، وانادیم، تیتانیوم و نایوبیم و همچنین لایه‌های مخلوط کاربید کروم، وانادیم، تیتانیوم و نیوبیم، بیان نموده‌اند.

## ۱- روش پژوهش

### زیرلایه استفاده شده در فرآیند پوشش‌دهی

در این تحقیق از فولاد ابزار سردکار سخت‌شونده در آب (AISI W1(1/1545) به عنوان زیرلایه استفاده شد. آنالیز ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱-۳ گزارش شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد ابزار ۱/۱۵۴۵ برحسب درصد وزن (%Wt).

C	Si	Mn	S	P
1.04	0.16	0.19	0.01	0.01

### پودرهای استفاده شده در فرآیند پوشش‌دهی

از پودرهای فرو کروم (FeCr) و فرو وانادیم (FeV) به‌عنوان عامل کاربیدساز با اندازه مش کمتر از ۱۰۰ میکرون، آلومینا ( $Al_2O_3$ ) با اندازه مش کمتر از ۱۰۰ میکرون به عنوان عامل پُرکننده و از آمونیم کلرید ( $NH_4Cl$ ) به‌عنوان عامل فعال‌کننده در این پژوهش استفاده شد.

۵. سمانتاسیون بسته ای.

تجهیزات و موادی که در این پژوهش استفاده شد به همراه کاربرد آن‌ها به طور خلاصه در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- تجهیزات و مواد مورد استفاده در فرایند.

گروه	موارد	کاربرد
تجهیزات و مواد مصرفی	کوره $1100^{\circ}\text{C}$	انجام فرایند <i>Packcementation</i>
	بوته نسوز	محفظه پودر فشرده
	سمباده	پرداخت سطحی
	ترازو با دقت صدم گرم	وزن کردن مواد پودری
	فولاد AISI W1	زیرلایه
	فرو کروم و فرو وانادیم	کاربیدساز
	آلومینا	پرکننده
	آمونیم کلرید	فعال کننده

مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها و بوته‌ها

در ابتدا، فولاد *AISI W1* به نمونه‌های مکعبی شکل با ابعاد  $1 \times 1 \times 1$  سانتی‌متر با دستگاه وایرکات تبدیل شدند. سه نمونه برای دمای  $950^{\circ}\text{C}$ ، سه نمونه برای دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  و سه نمونه برای دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  در بوته‌های پودر فشرده مخلوط فرو کروم و فرووانادیم با نسبت مولی ۱ آماده شدند. در جدول ۳ ترکیب بوته‌ها برای پوشش‌های تک‌لایه و دولایه در این پژوهش نشان داده شده است.

جدول ۳- ترکیب مواد بوته برای پوشش دولایه فرو کروم-فرو وانادیم برحسب درصد وزنی (%Wt).

Pack-Cementation	فرو کروم	فرووانادیم	آلومینا	آمونیم کلرید
دولایه کاربید کروم-کاربید وانادیم	۳۰	۳۰	۳۰	۱۰

جدول ۴- شرایط آزمایش برای پوشش‌های دولایه.

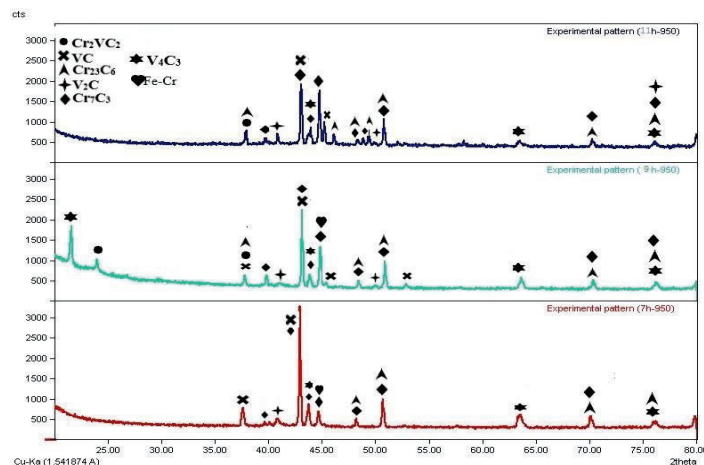
زمان ( <i>h</i> )	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	<i>Pack cementation</i>
۹،۷ و ۱۱	۹۵۰	فرو کروم و فرووانادیم
۹،۷ و ۱۱	۱۰۰۰	
۹،۷ و ۱۱	۱۰۵۰	

از میکروسکوپ نوری در سطح اولیه برای دیدن پوشش تشکیل شده و از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی سطح مقطع پوشش و ریزساختار، اندازه‌گیری ضخامت پوشش و آنالیزهای نقطه‌ای، خطی و نقشه‌ای EDS استفاده شد. برای تعیین و بررسی فازهای تشکیل‌دهنده پوشش آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) به کار برده شد. و آزمون میکرو سختی سنجی جهت تعیین سختی پوشش‌های کاربیدی تشکیل‌شده و آزمون سایش نوع Ball On Disk برای پوشش‌های دولایه کاربید کروم و وانادیم از بار ثابت ۱۵ نیوتن و مسافت ۲۵۰ متر استفاده شد، به دلیل کم بودن ضخامت لایه پوششی نیروی کم به کار برده شد که نتایج آن گزارش شده است.

## ۲- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

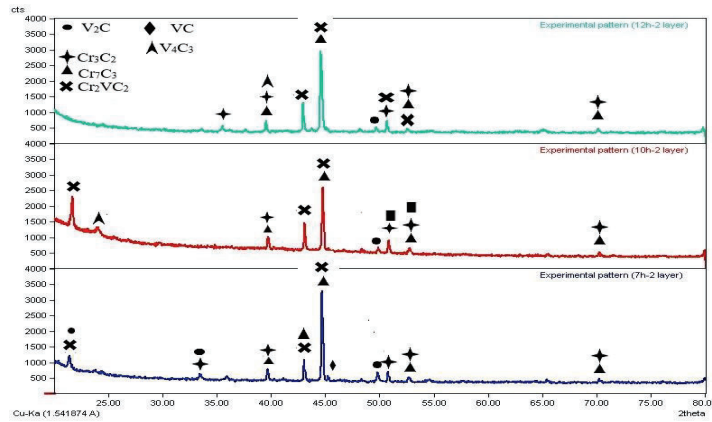
### بررسی فازها

آنالیز پراش اشعه ایکس برای پوشش‌های دولایه کاربید کروم و کاربید وانادیم که در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت تشکیل شده در شکل ۱ نشان داده شده است. کاربید کروم به صورت فازهای  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  و  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ، کاربید وانادیم هم به صورت فازهای VC،  $\text{V}_2\text{C}$  و  $\text{V}_4\text{C}_3$  در تمام زمان‌های فرایند روی زیرلایه تشکیل شده‌اند. همچنین فازهای محلول جامد آهن-کروم و ترکیب سه‌تایی  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$  نیز در لایه پوششی شناسایی شده‌اند. تمام فازهای شناسایی شده با نتایج کارهای مشابه دیگران تطابق دارند [۹،۸]. گزارش شده است که ترکیب سه‌تایی  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$  احتمالاً در فصل مشترک فازهای کاربید کروم و کاربید وانادیم تشکیل می‌شود [۹،۱۰،۱۱،۱۲]. مشاهده می‌شود شدت پیک‌های کاربیدی با افزایش زمان فرایند TRD، افزایش یافته است که این نشان می‌دهد فازهای کاربیدی بیشتری تشکیل شده‌اند [۹]. با افزایش زمان از ۷ ساعت به ۹ ساعت، پیک جدیدی مشاهده می‌شود که مربوط به فاز  $\text{V}_4\text{C}_3$  می‌باشد. این نکته بیانگر این مطلب است که احتمالاً تشکیل فازهای کاربید وانادیم با افزایش زمان انجام فرایند افزایش می‌یابد. از طرفی، در زاویه  $2\theta = 44^{\circ}$  در زمان‌های ۷ و ۹ ساعت پیک مربوط به محلول جامد آهن-کروم مشاهده می‌شود اما در زمان ۱۱ ساعت این پیک از بین رفته که این امر نشان می‌دهد در زمان‌های اولیه به علت نزدیکی شعاع اتمی کروم و آهن و همچنین بیشتر بودن غلظت آهن نسبت به کربن، کروم با آهن ترکیب شده و در ادامه فرایند TRD پیوند بین آنها از بین رفته و کروم با کربن واکنش داده و ترکیبات کاربیدی تشکیل می‌دهند [۸،۹].



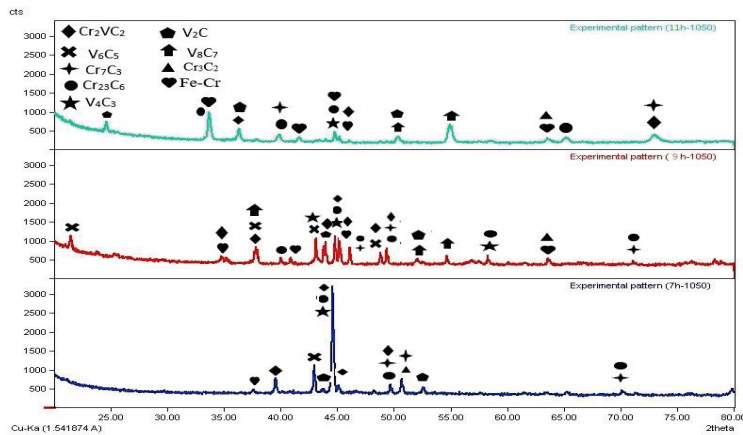
شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس پوشش‌های دولایه تشکیل شده کامپوزیتی کاربید کروم و کاربید وانادیم در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت.

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس پوشش‌های دولایه کاربید کروم و کاربید وانادیم ایجادشده در دمای ۱۰۰۰°C برای سه زمان ۷، ۹ و ۱۱ ساعت در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. در این دما نیز در تمام زمان‌ها فازهای کاربیدی شامل: فازهای کاربید کروم  $Cr_7C_3$  و  $Cr_3C_2$ ، فازهای متفاوتی از کاربید وانادیم  $VC$ ،  $V_2C$ ،  $V_4C_3$  و محلول جامد آهن-کروم شناسایی شده‌اند. همچنین فاز سه‌تایی  $Cr_2VC_2$  نیز روی سطح نمونه فولادی تشکیل شده است. محلول جامد در هر سه دما نیز تشکیل شد. علت تشکیل فازهای مختلف کاربید کروم و کاربید وانادیم با نسبت‌های مختلف کروم/کربن و یا وانادیم/کربن این است که غلظت‌های مختلفی از این عناصر در لایه پوششی حضور داشته‌اند [۱۱، ۱۳، ۱۴].



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس پوشش‌های دولایه کامپوزیتی کاربید کروم و کاربید وانادیم در دمای ۱۰۰۰°C و زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت.

نتایج مربوط به آنالیز پراش اشعه ایکس پوشش‌های دولایه کاربید کروم و کاربید وانادیم که در دمای ۱۰۵۰°C برای زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت تشکیل شده‌اند، در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. کاربید کروم به صورت فازهای  $Cr_7C_3$ ،  $Cr_3C_2$  و  $Cr_{23}C_6$  و کاربید وانادیم به صورت فازهای  $V_4C_3$  روی زیرلایه تشکیل شده‌اند. همچنین فاز محلول جامد آهن-کروم دیده می‌شود و ترکیب سه‌تایی  $Cr_2VC_2$  نیز احتمالاً در فصل مشترک لایه‌های کاربید وانادیم و کاربید کروم تشکیل شده است. همانگونه که دیده می‌شود فاز محلول جامد آهن-کروم هم روی سطح تشکیل شده است که در زمان‌های ۷ ساعت و ۹ ساعت شدت پیک‌های بیشتری از خود نشان می‌دهد. با افزایش زمان و کم شدن ضخامت لایه محلول جامد پیک‌های مربوطه نیز کاهش یافته است زیرا با افزایش زمان، به ضخامت لایه پوششی اضافه شده است [۹].

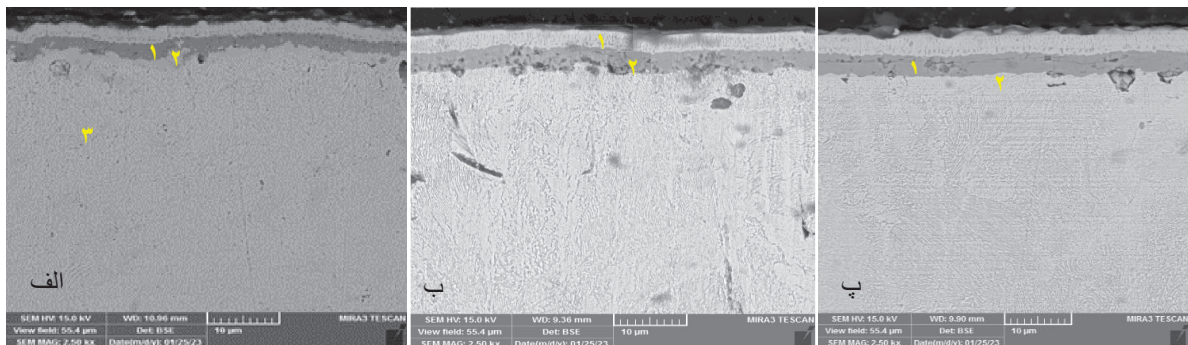


شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس پوشش‌های دولایه کامپوزیتی کاربید کروم و کاربید وانادیم در دمای ۱۰۵۰°C و زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت.

### بررسی ریزساختاری

در شکل ۴ تصاویر SEM مربوط به زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت تشکیل پوشش دولایه کاربید کروم-وانادیم روی فولاد ۱.۱۵۴۵ در دمای ۹۵۰ °C نشان می‌دهد که در زمان ۷ ساعت، لایه‌ای از محلول جامد آهن-کروم بین زیرلایه و لایه کاربید وانادیم دیده می‌شود و بالای آن لایه کاربید کروم تشکیل شده است. اختلاف رنگ در تصاویر ناشی از تفاوت عدد اتمی فازهاست و نتایج آنالیز EDS نیز تشکیل این لایه‌ها را تأیید می‌کند.

در مراحل اولیه، کروم و وانادیم در آهن نفوذ کرده و ابتدا لایه محلول جامد تشکیل می‌شود، زیرا اکتیویته کروم برای تشکیل کاربید کافی نیست. با ادامه نفوذ، زمانی که غلظت عناصر کاربیدساز به آستانه ترمودینامیکی برسد، کاربیدهای وانادیم و کروم جوانه می‌زنند که به دلیل میل ترکیبی بیشتر وانادیم با کربن، ابتدا کاربید وانادیم تشکیل می‌شود. در زمان‌های بالاتر (۹ و ۱۱ ساعت)، لایه محلول جامد حذف شده و ضخامت لایه‌های کاربیدی افزایش می‌یابد [۸، ۹، ۱۵]. با گذشت زمان، در ۹ ساعت کاربیدهای وانادیم و کروم بیشتری تشکیل شده و در ۱۱ ساعت پیوستگی و چسبندگی لایه پوشش به زیر لایه بهتر می‌باشد.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش تشکیل شده در مخلوط پودر فروکروم و فرووانادیم در دمای ۹۵۰ °C و زمان‌های الف (۷ پ) ۹ (ب) ۱۱ ساعت.

نتایج آنالیز EDS نقطه‌ای از پوشش دولایه تشکیل شده در دمای ۹۵۰ °C و زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت در جدول ۵ گزارش شده است. در نقطه ۱ که در ناحیه روشن بالای لایه پوششی قرار دارد، میزان کربن و کروم مقدار بیشینه می‌باشد. احتمالاً این نواحی مربوط به فازهای کاربید کروم می‌باشد. میزان آهن موجود در ناحیه تیره‌رنگ (نقطه ۲) لایه پوششی بسیار کم و در مقابل میزان وانادیم زیاد است که به نظر می‌آید ناحیه تیره‌رنگ مربوط به کاربید وانادیم باشد که عنصر آهن انحلال بسیار جزئی در این ناحیه دارد [۱۱]. با افزایش زمان فرایند، نفوذ اتم‌ها بیشتر شده و در نتیجه درصد وزنی کروم از ۳۴/۶۸ به ۴۴/۳۷ افزایش یافته است. با افزایش زمان، افزایش ضخامت لایه کاربیدی در دمای ثابت ۹۵۰ °C اتفاق می‌افتد.

همچنین با کمک نرم افزار MIP درصد فازهای موجود در لایه پوششی، کاربید کروم، کاربید وانادیوم و لایه محلول جامد آهن-کروم در دمای ۹۵۰ °C و زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت مشخص شد که در جدول ۶ نشان داده شده است.



جدول ۵- نتایج آنالیز EDS نقطه‌ای از پوشش‌های دولایه تشکیل شده در دمای ۹۵۰°C و زمان‌های ۷، ۹ ساعت در نقاط: (۱) ناحیه خاکستری روشن، (۲) ناحیه خاکستری تیره و (۳) لایه محلول جامد.

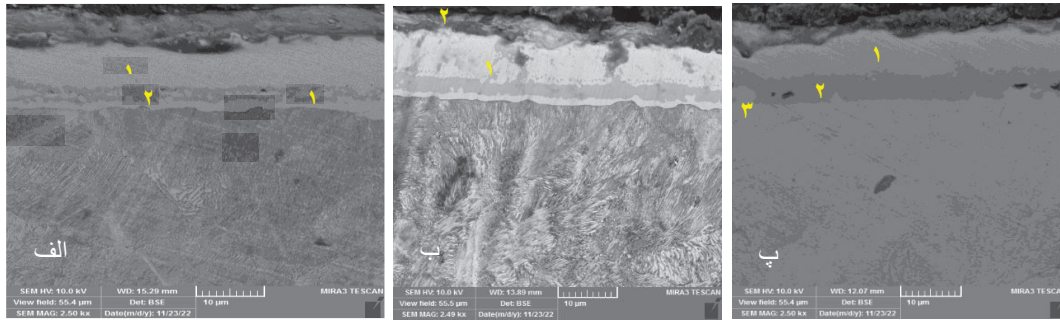
زمان	نقاط	کروم (% wt)	وانادیم (% wt)	باقی مانده (% wt)
	۱	۳۴/۶۸	۰/۶۲	۶۴/۷
۷	۲	۳/۹۷	۷۰/۲۹	۲۶/۰۴
	۳	۲۳/۸۱	۲/۸۸	۷۳/۳۱
	۱	۴۴/۳۷	۸/۶۵	۴۶/۹۹
۹	۲	۳/۴۹	۷۰/۷۶	۲۵/۷۵

جدول ۶- نتایج داده های MIP برای دمای ۹۵۰°C در زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت برحسب درصد فازها.

زمان			نوع فاز
۱۱	۹	۷	
۳۷/۹	۳۵/۱	۳۳/۶	کاربید کروم
۴۸/۳	۴۷/۳	۴۴/۲	کاربید وانادیوم
۱۳/۸	۱۷/۶	۲۲/۲	محلول جامد آهن-کروم

در شکل ۵ تصاویر SEM پوشش‌های دولایه کاربید کروم-وانادیم در دمای ۱۰۰۰°C و زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت نشان داده شده است. در این دما نیز لایه‌های کاربیدی تشکیل شده‌اند و در زمان‌های ۷ و ۹ ساعت، وجود لایه محلول جامد آهن-کروم مشاهده می‌شود که بیانگر تمایل بالای کروم به نفوذ در آهن است. با افزایش زمان فرایند، این لایه در زمان ۱۱ ساعت حذف شده و به رشد لایه کاربیدی کمک کرده است. بنابراین لایه محلول جامد می‌تواند به‌عنوان مکان جوانه‌زنی کاربید کروم عمل کند [۱۶، ۱۷].

در شکل ۴ قسمت الف پوشش کاربیدی به‌صورت جزیره‌ای و ناپیوسته دیده می‌شود، اما با افزایش زمان تا ۱۱ ساعت (قسمت پ)، پوشش پیوسته شده و درصد کروم و وانادیم در لایه افزایش یافته که نشان‌دهنده افزایش ضخامت لایه کاربیدی است. با افزایش دما و زمان، نرخ نفوذ عناصر کاربیدساز افزایش یافته و ضخامت پوشش بیشتر می‌شود. با افزایش دما از ۹۵۰°C به ۱۰۰۰°C، درصد وزنی کروم در پوشش افزایش یافته و ضخامت لایه از ۷.۴۱ میکرومتر به ۱۴.۸۷ میکرومتر رسیده است که بیانگر دو برابر شدن ضخامت است. همچنین به دلیل عدد اتمی بیشتر کروم نسبت به وانادیم، لایه کاربید کروم در تصاویر SEM روشن‌تر دیده می‌شود.



شکل ۵- تصاویر SEM از پوشش تشکیل شده در مخلوط پودر فروکروم و فرووانادیم در دمای ۱۰۰۰ °C و زمان الف) ۷ (ب) ۹ (پ) ۱۱ ساعت.

آنالیز EDS نقطه‌ای از قسمت‌های مختلف پوشش برای شناسایی عناصر تشکیل‌دهنده هر لایه گرفته شد که در جدول ۷ نشان داده شده است. همانطور که در جدول ۷ دیده می‌شود با افزایش دما از ۹۵۰ به ۱۰۰۰ °C به درصد کروم و وانادیم موجود در لایه پوششی کاربیدی اضافه شده و ضخامت لایه‌ها نیز افزایش یافته است. در نقاط ۱ میزان کروم افزایشی و میزان وانادیم کاهش یافته که نشان‌دهنده لایه کاربید کروم و در نقاط ۲ میزان وانادیم افزایشی و میزان کروم کاهش یافته می‌باشد که لایه کاربید وانادیم را نشان می‌دهد. در نقطه ۱ کاهش کربن و افزایش آهن دیده می‌شود که دلیل آن انحلال زیاد کروم در آهن است. در لایه محلول جامد زمان ۹ ساعت ابتدا میزان آهن بیشتر و سپس میزان کروم که نشان‌دهنده لایه محلول جامد آهن-کروم می‌باشد زیادتر است. با حرکت از بالای پوشش به سمت زیرلایه میزان آهن افزایش و کربن کاهش یافته، کروم و وانادیم نیز کاهش یافته‌اند. به کمک نرم افزار MIP درصد فازهای موجود در لایه پوششی، کاربید کروم، کاربید وانادیوم و لایه محلول جامد آهن-کروم در دمای ۱۰۰۰°C و زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت مشخص شد که در جدول ۸ نشان داده شده است.

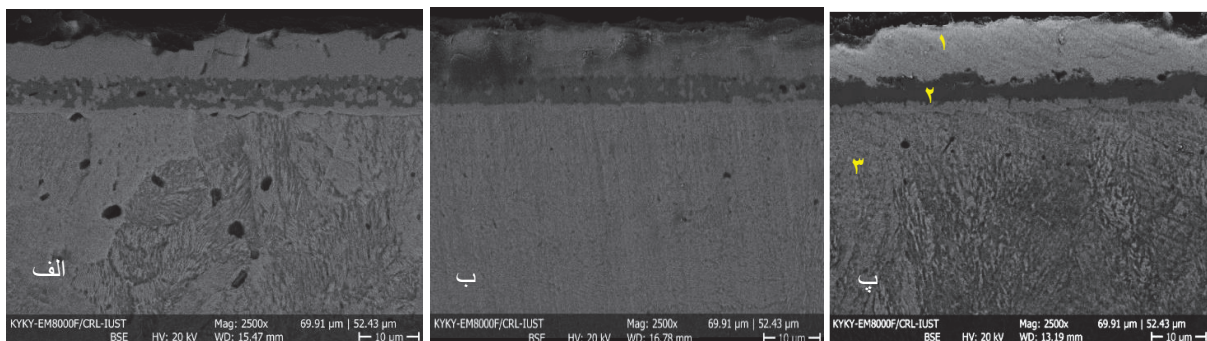
جدول ۷- نتایج آنالیز EDS نقطه‌ای از پوشش‌های دولایه تشکیل شده در دمای ۱۰۰۰°C و زمان‌های ۷ و ۹ ساعت در نقاط: (۱) ناحیه خاکستری روشن، (۲) ناحیه خاکستری تیره و (۳) محلول جامد.

زمان	نقاط	کروم (% Wt)	وانادیم (% Wt)	باقی مانده (% Wt)
۷	۱	۳۴/۷۰	۳/۹۴	۶۱/۳۶
	۲	۱۳/۹۶	۷۲/۶۰	۱۵/۷۴
۹	۱	۳۴/۸۷	۳/۹۱	۶۱/۲۲
	۲	۳/۴۹	۹۱/۵۹	۴/۹۲
	۳	۲۰/۹۸	۲۵/۸	۵۳/۲۲

جدول ۸- نتایج داده‌های MIP برای دمای ۱۰۰۰°C در زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت برحسب درصد فازها

زمان			نوع فاز
۱۱	۹	۷	
۴۲/۱	۴۰/۷	۳۵/۴	کاربید کروم
۵۱/۹	۴۸/۹	۴۴/۵	کاربید وانادیوم
۶	۱۰/۴	۲۰/۱	محلول جامد آهن-کروم

در شکل ۶ تصاویر SEM پوشش‌های دولایه کاربید کروم-وانادیم که در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های ۹، ۷ و ۱۱ ساعت روی فولاد ۱.۱۵۴۵ تشکیل شده‌اند، نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل قسمت الف و ب دیده می‌شود، در این دما نیز لایه پوششی تشکیل شده و با افزایش دما و زمان فرایند، ضخامت پوشش افزایش یافته است. لایه محلول جامد آهن-کروم نیز در این دما مشاهده شد. با افزایش زمان عملیات، نفوذ اتم‌های کروم بیشتر شده و در نتیجه مقدار بیشتری از کاربیدهای کروم تشکیل گردیده است. همچنین در زمان ۷ ساعت ضخامت لایه محلول جامد بیشتر از زمان‌های ۹ و ۱۱ ساعت است که نشان می‌دهد اتم‌های کربن هنوز زمان کافی برای واکنش با اتم‌های کروم نداشته‌اند. از آنجا که تمایل کروم به ترکیب با آهن بیشتر از وانادیم است، و نیز ضریب نفوذ و حلالیت کروم در آهن به دلیل نزدیکی شعاع اتمی دو عنصر بیشتر است، تشکیل لایه محلول جامد آهن-کروم در زمان‌های اولیه طبیعی است. در زمان‌های بالاتر، افزایش اندازه دانه‌ها مشاهده شده که احتمالاً ناشی از چگالی جوانه‌زنی کم و رشد بیشتر دانه‌ها در طول فرایند بوده است.



شکل ۶- تصویر SEM پوشش تشکیل شده در مخلوط پودر فروکروم و فرووانادیم در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  و زمان الف (۷ ب) ۹ و پ) ۱۱ ساعت.

آنالیز EDS نقطه‌ای از قسمت‌های مختلف پوشش در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  و زمان ۱۱ ساعت برای شناسایی و میزان عناصر تشکیل‌دهنده لایه‌ها انجام و نتایج آن در جدول ۹ نشان داده شده است. تشکیل لایه کاربید کروم نیز در نقطه ۱ با توجه به درصد کروم تایید می‌شود. نقطه ۲ که نشان‌دهنده منطقه خاکستری تیره می‌باشد نشان می‌دهد که غنی از وانادیم است و میزان کم آهن در این ناحیه نشان می‌دهد که انحلال آهن در کاربید وانادیم پایین است. نقطه ۱ که میزان بالایی از کروم و آهن را نشان می‌دهد، لایه محلول جامد است که این موضوع بیانگر این است که لایه کاربید وانادیم در لایه محلول جامد تشکیل شده است. در واقع جوانه‌زنی کاربید وانادیم روی لایه محلول اتفاق افتاده است [۸،۹].

به کمک نرم افزار MIP درصد فازهای موجود در لایه پوششی، کاربید کروم، کاربید وانادیوم و لایه محلول جامد آهن-کروم در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های ۹، ۷ و ۱۱ ساعت مشخص شد که در جدول ۱۰ نشان داده شده است. نتایج ضخامت‌سنجی در زمان‌ها و دماهای مختلف پوشش‌دهی در جدول ۱۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد با افزایش دما و زمان فرایند پوشش‌دهی، افزایش ضخامت لایه پوششی اتفاق افتاده است.

جهت بررسی تغییرات غلظت عناصر کاربیدساز کروم و وانادیم و همچنین عناصر زیرلایه کربن و آهن در بازه زیرلایه تا سطح لایه پوششی، از آنالیز EDS خطی استفاده شد. نتایج مربوط به آنالیز خطی از سمت زیرلایه به سمت سطح لایه پوششی برای نمونه‌های تهیه شده در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های ۹، ۷ و ۱۱ ساعت در شکل ۷ نشان داده شده است.

جدول ۹- نتایج آنالیز EDS نقطه‌ای از پوشش‌های دولایه تشکیل‌شده در دمای ۱۰۵۰°C و زمان ۱۱ ساعت در نقاط: (۱) ناحیه خاکستری روشن، (۲) ناحیه خاکستری تیره و (۳) محلول جامد.

زمان	نقاط	کروم (% Wt)	وانادیم (% Wt)	باقی مانده (% Wt)
	۱	۲۹/۵۹	۴/۴۱	۶۶
۹	۲	۵/۷۳	۶۵/۳۱	۲۸/۹۶
	۳	۲۰/۲۱	۱۹/۰۹	۶۰/۰۷

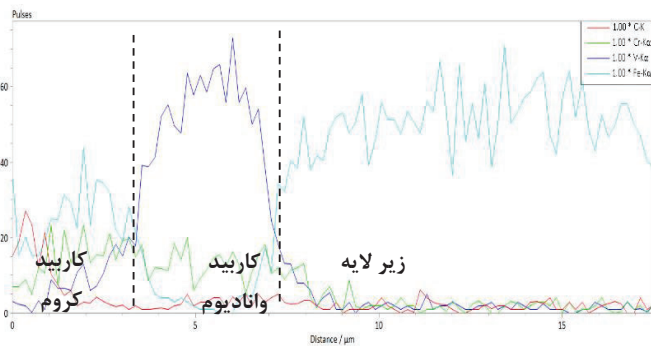
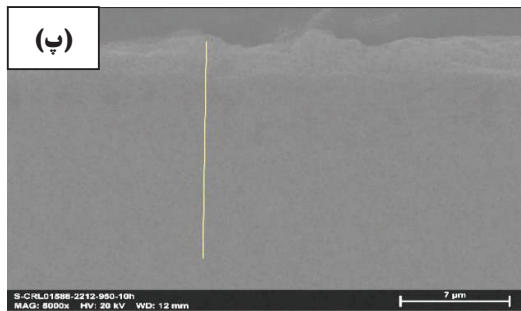
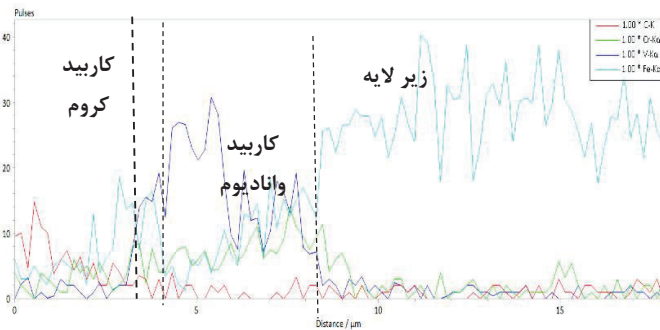
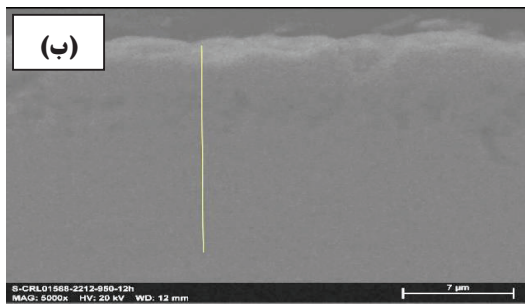
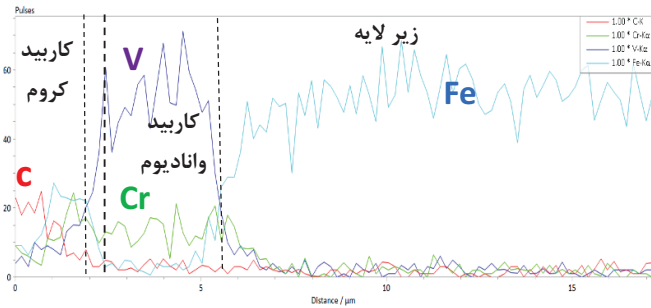
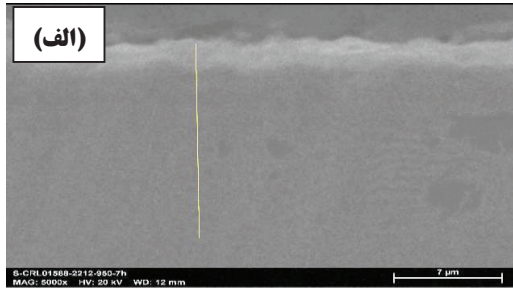
جدول ۱۰- نتایج داده های MIP برای دمای ۹۵۰°C در زمان‌های ۹، ۷ و ۱۱ ساعت برحسب درصد فازها.

زمان			نوع فاز
۱۱	۹	۷	
۴۴/۱	۴۳/۸	۳۹/۲	کاربید کروم
۵۰	۴۷/۱	۴۰/۸	کاربید وانادیوم
۵/۹	۹/۱	۲۰	محلول جامد آهن-کروم

جدول ۱۱- ضخامت‌سنجی پوشش‌های دولایه کاربید وانادیم-کروم در دماها و زمان‌های مختلف.

ضخامت (میکرون)	زمان (ساعت)	دما (°C)
۶ ± ۳	۷	۹۵۰
۷ ± ۳	۹	
۸ ± ۳	۱۱	
۱۴ ± ۳	۷	۱۰۰۰
۱۴.۶ ± ۳	۹	
۱۵ ± ۳	۱۱	
۱۵ ± ۳	۷	۱۰۵۰
۱۵.۸ ± ۳	۹	
۱۶ ± ۳	۱۱	

## بررسی ترکیب شیمیایی

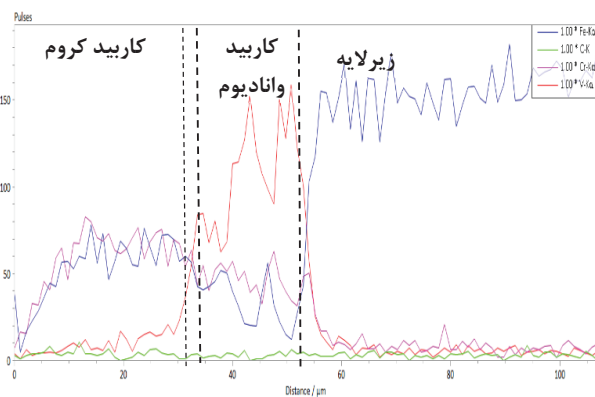
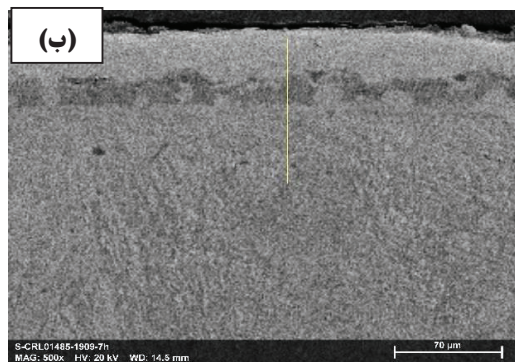
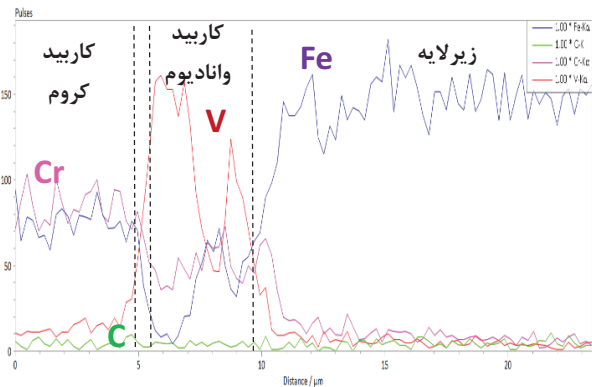
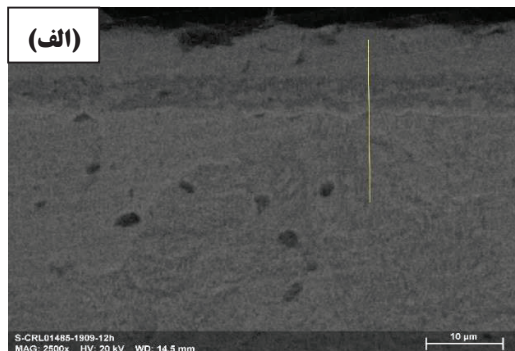


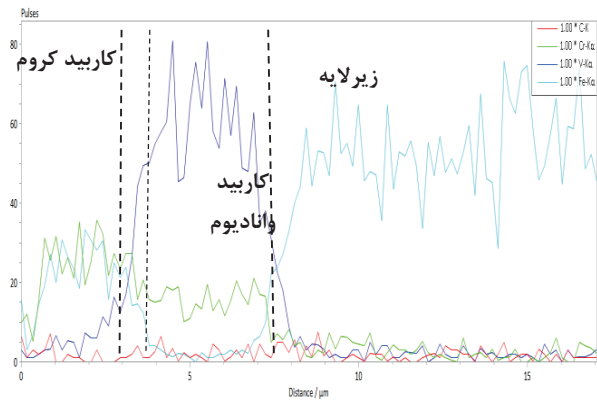
شکل ۷- آنالیز اسکن خطی از سطح نمونه پوشش داده شده در مخلوط پودر فروکروم و فرووانادیم در دمای ۹۵۰°C و زمان‌های: الف) ۷ ساعت، ب) ۹ ساعت و پ) ۱۱ ساعت.

همانگونه که در شکل ۷ (الف) (زمان ۷ ساعت) دیده می‌شود غلظت کربن از زیرلایه به سمت پوشش در حال افزایش است. از سمت زیرلایه به سمت پوشش، آهن کاهش یافته و وانادیم و کروم افزایش می‌یابند با توجه به شکل، لایه پوشش کاربید وانادیم تا ۷ میکرون تشکیل شده است و با توجه به غلظت کروم در محدوده ۰ تا ۷ میکرومتر از پوشش، احتمالاً کاربیدهای کروم یا لایه محلول جامد تشکیل شده‌اند. در شکل (ب) (زمان ۹ ساعت) ضخامت لایه پوشش افزایش داشته است. مشاهده می‌شود که غلظت وانادیم در محدوده ۳ تا ۹ میکرون از سطح پوشش، افزایش داشته است پس کاربیدهای کروم در این محدوده تشکیل شده‌اند. در زمان ۱۱ ساعت (شکل ۷ (پ)) دیده

می‌شود که غلظت وانادیم افزایش پیدا کرده است و در نتیجه ضخامت بیشتر شده است با حرکت از زیرلایه به سمت سطح، از غلظت آهن کم شده و غلظت کروم، وانادیم و کربن افزایش می‌یابد. از سمت پوشش که حرکت کنیم دقیقاً از نقطه برخورد منحنی غلظت آهن و وانادیم، شیب منحنی آهن کاهش می‌یابد یعنی کم شدن غلظت آهن و در مقابل شیب منحنی وانادیم افزایشی و غلظت آن افزایش می‌یابد.

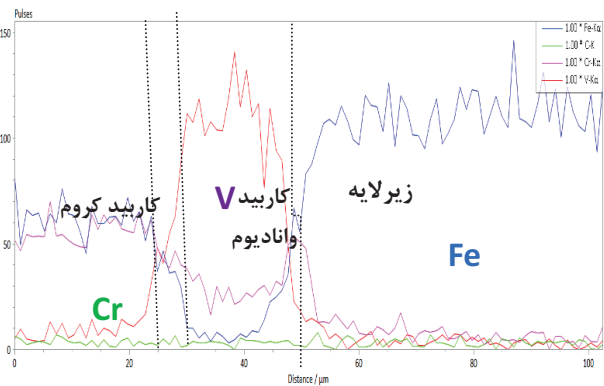
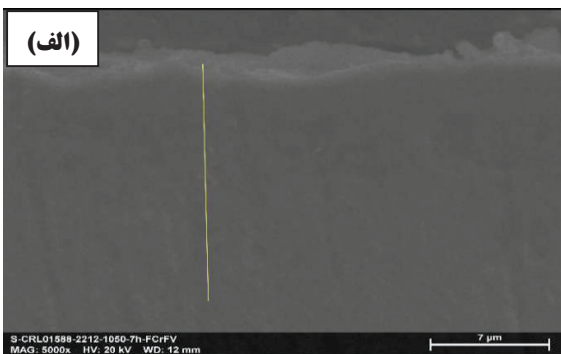
آنالیز خطی EDS برای پوشش‌های تشکیل شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت در شکل ۸ ارائه شده است. در شکل ۸(الف) (زمان ۷ ساعت)، با حرکت از زیرلایه به سمت پوشش، غلظت آهن ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد که بیانگر حضور بالای آهن در زیرلایه و تغییرات ترکیبی در ناحیه بین‌سطحی است. در نقطه برخورد منحنی‌های آهن و وانادیم (در حدود ۱۰ میکرومتر)، کاهش آهن و افزایش وانادیم مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل لایه کاربید وانادیم است. در محدوده ۵ تا ۱۰ میکرومتر از سمت پوشش، افزایش تدریجی وانادیم و سپس تلاقی مجدد منحنی‌های آهن و وانادیم همراه با تغییرات کروم، تشکیل لایه محلول جامد و کاربیدهای کروم را تأیید می‌کند. افزایش غلظت کروم از حدود ۱۱ میکرومتر نیز همین موضوع را تقویت می‌کند. در شکل ۸(ب) (زمان ۹ ساعت) روند مشابهی مشاهده می‌شود، اما محدوده افزایش غلظت وانادیم وسیع‌تر شده است که نشان‌دهنده رشد قابل توجه ضخامت لایه کاربیدی نسبت به زمان ۷ ساعت است. در شکل ۸(پ) (زمان ۱۱ ساعت)، لایه محلول جامد آهن-کروم همچنان دیده می‌شود اما ضخامت آن نسبت به ۹ ساعت کاهش یافته است؛ این امر نشان می‌دهد که بخش بیشتری از کروم با کربن واکنش داده و کاربیدهای کروم بیشتری تشکیل شده‌اند. در این زمان نیز با افزایش غلظت آهن و کروم، غلظت وانادیم کاهش یافته و برعکس، که بیانگر تفکیک و تثبیت لایه‌های کاربیدی است. افزایش زمان فرایند در نهایت سبب افزایش بیشتر ضخامت لایه پوششی شده است.

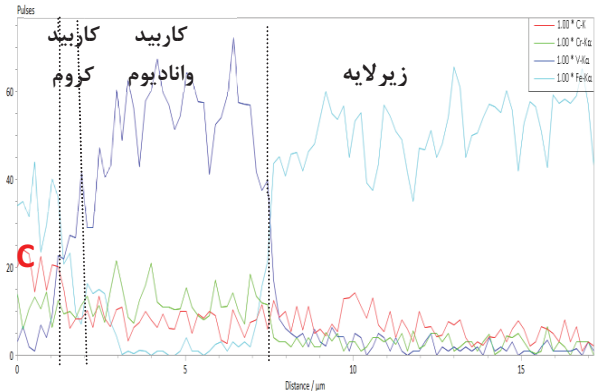
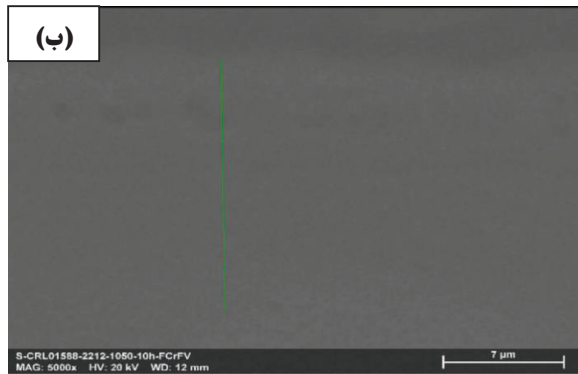




شکل ۸- آنالیز اسکن خطی از سطح نمونه پوشش داده شده در مخلوط پودر فروکروم و فرووانادیم در دمای ۱۰۰۰°C و زمان‌های: الف) ۷ ساعت، ب) ۹ ساعت و پ) ۱۱ ساعت.

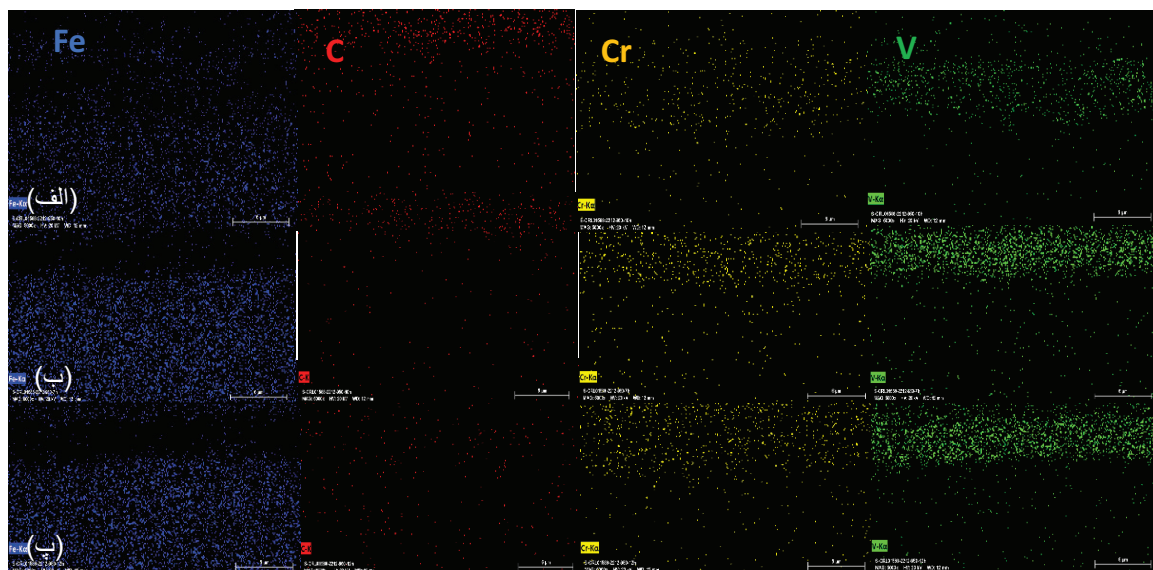
برای پوشش‌های تشکیل شده در دمای ۱۰۵۰°C و زمان‌های ۹ و ۱۱ ساعت نیز نتایج آنالیز خطی EDS در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که در شکل (الف) دیده می‌شود، در ۹ ساعت، ضخامت لایه محلول جامد کاهش و غلظت وانادیم افزایش یافته است. پس با افزایش زمان، تشکیل لایه کاربیدی وانادیم اتفاق می‌افتد. همچنین غلظت کروم نیز افزایشی است. با حرکت از زیرلایه به سمت پوشش، غلظت آهن کاهش، غلظت وانادیم افزایش و غلظت کروم و کربن روند افزایشی داشته است. در شکل (پ) با افزایش زمان به ۱۱ ساعت نسبت به ۹ ساعت، افزایش ضخامت لایه پوشش و کاهش ضخامت محلول جامد روی می‌دهد. بنابراین در ۱۱ ساعت، غلظت وانادیم در بیشترین حد خود می‌باشد. غلظت کربن نیز از زیرلایه به سمت پوشش در حال افزایش است.





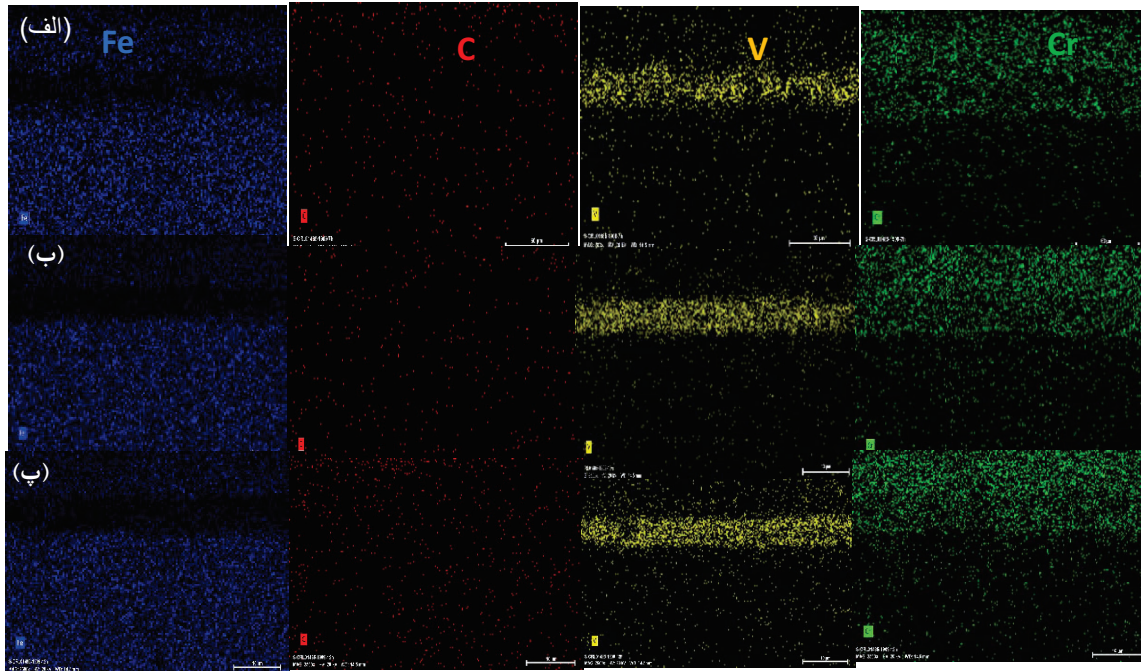
شکل ۹- آنالیز اسکن خطی از سطح نمونه پوشش داده شده در مخلوط پودر فروکروم و فرووانادیم در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های: الف) ۹ ساعت، ب) ۱۱ ساعت.

از آنالیز EDS نقشه‌ای برای بررسی غلظت توزیع عناصر موجود در پوشش از جمله: کربن، آهن، کروم و وانادیم در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های ۹، ۷ و ۱۱ ساعت استفاده شد که در شکل ۱۰ نتایج آن نشان داده شده است. در شکل ۱۰ الف دیده می‌شود که در لایه پوششی کاربید کروم، توزیع عنصر آهن بیشتر از شکل ب است که این نشان می‌دهد با گذشت زمان نفوذ اتم‌های کروم افزایش می‌یابد. به عبارتی، با افزایش زمان، کروم از آهن جدا شده و با کربن واکنش داده در نتیجه کاربیدهای بیشتری تشکیل شده‌اند که این با نتایج دیگران مطابقت دارد [۸،۹]. در هر سه زمان انجام فرایند، با ورود به لایه کاربید توزیع آهن کم شده است. البته به علت تمایل بیشتر کروم به آهن نسبت به وانادیم، توزیع آهن در پوشش‌های جزیره‌ای کروم بیشتر از لایه پوششی وانادیم است. با افزایش زمان، غلظت وانادیم افزایش یافته است که به خوبی در شکل دیده می‌شود. توزیع کربن در همه شکل‌ها دیده می‌شود اما بالای پوشش بیشتر است که نشان می‌دهد نفوذ کربن از زیرلایه به سمت سطح تقریباً انجام شده است.



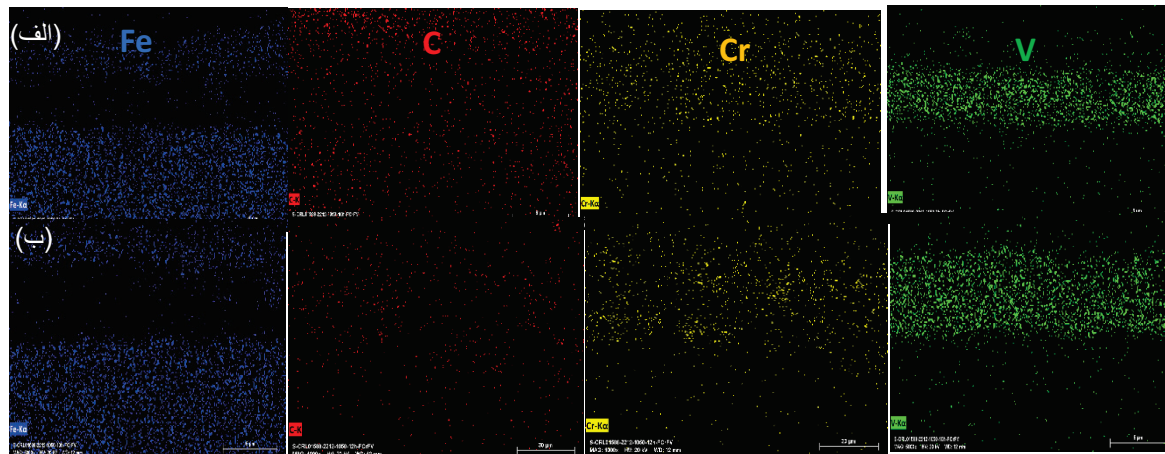
شکل ۱۰- آنالیز نقشه‌ای از توزیع عناصر کروم، وانادیم، آهن و کربن برای پوشش تشکیل شده در مخلوط پودرهای فروکروم و فرووانادیم در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های: الف) ۷، ب) ۹ و ب) ۱۱ ساعت.

آنالیز نقشه‌ای EDS برای دمای ۱۰۰۰°C و زمان‌های ۰،۷ و ۱۱ ساعت انجام شد که در شکل ۱۱ نتایج آن نشان داده است. همانگونه که در شکل مشخص است کربن در همه جا توزیع شده است. غلظت کروم نسبت به دمای ۹۵۰°C افزایش یافته است که نشان‌دهنده تشکیل کاربیدهای بیشتری است. توزیع آهن با افزایش دما کاهش یافته و غلظت وانادیم با افزایش دما، افزایش یافته است.



شکل ۱۱- آنالیز نقشه ای از توزیع عناصر کروم، وانادیم، آهن و کربن برای پوشش تشکیل شده در مخلوط پودرهای فرو کروم و فرو وانادیم در دمای ۱۰۰۰°C و زمان‌های الف) ۰،۷ و ب) ۹ و پ) ۱۱ ساعت.

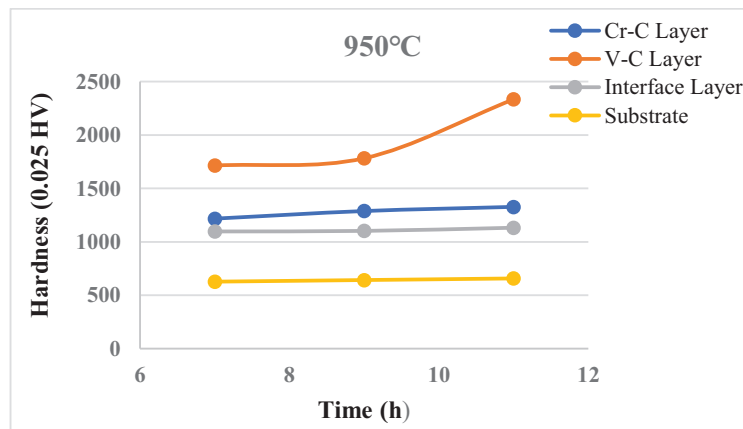
آنالیز نقشه ای EDS برای پوشش‌های تشکیل شده در دمای ۱۰۵۰°C و زمان‌های ۹ و ۱۱ ساعت استفاده شد که در شکل ۱۲ نتایج آن نشان داده شده است. در شکل الف شکل دیده می‌شود که توزیع کربن به صورت یکنواخت بوده است. با افزایش زمان از ۹ ساعت (شکل الف) به ۱۱ ساعت (شکل ب) غلظت وانادیم افزایش یافته است که افزایش ضخامت لایه کاربید وانادیم را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود توزیع آهن در قسمتی که لایه‌های کاربیدی تشکیل شده است کمتر است.



شکل ۱۲- آنالیز نقشه ای از توزیع عناصر کروم، وانادیم، آهن و کربن برای پوشش تشکیل شده در مخلوط پودرهای فرو کروم و فرو وانادیم در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های الف) ۹ و ب) ۱۱ ساعت.

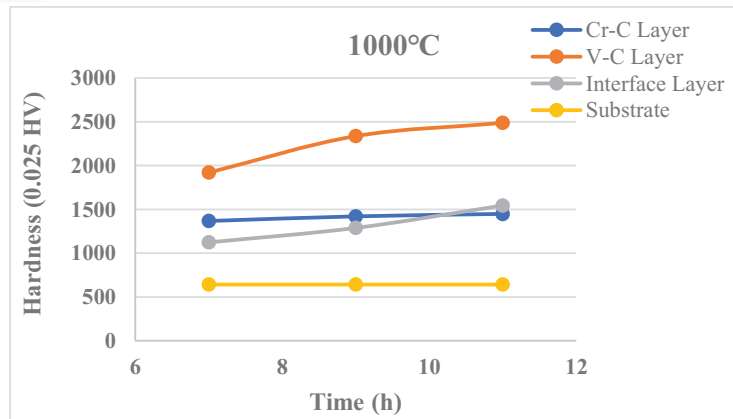
### سختی سنجی

نمودار میکروسختی برای پوشش‌های دولایه تشکیل شده در دماهای  $950^{\circ}\text{C}$ ،  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $1050^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ در شکل‌های ۱۳، ۱۴ و ۱۵ نشان داده شده است. در شکل ۱۳ (دمای  $950^{\circ}\text{C}$ ) با افزایش زمان فرایند به علت زیاد شدن ضخامت لایه پوششی سختی پوشش‌های کاربید کروم و کاربید وانادیم نیز افزایش یافته است. یادآوری می‌شود که به طور معمول میزان سختی کاربیدهای وانادیم بیشتر از کاربیدهای کروم می‌باشد [۱۸، ۱۹] همانطور که دیده می‌شود روند افزایش سختی به ترتیب نشان داده شده است: ابتدا کاربید وانادیم سپس کاربید کروم و بعد فصل مشترک. به دلیل اینکه کاربیدهای کروم به همراه لایه محلول جامد تشکیل شده است، از چند نقطه سختی گرفته شد و سختی میانگین گزارش شده است. بیشترین سختی گزارش شده مربوط به بیشترین زمان، ۱۱ ساعت، است.



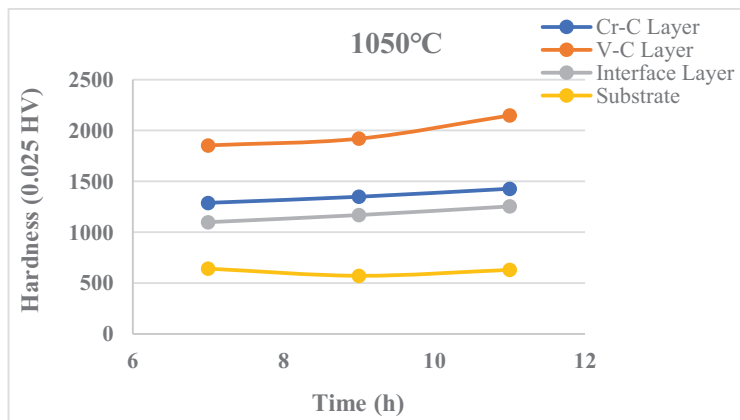
شکل ۱۳- نتایج میکروسختی برای پوشش‌های تشکیل شده در مخلوط پودرهای فرو کروم و فرو وانادیم در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت.

شکل ۱۴ نمودار سختی‌سنجی برای نمونه‌های پوشش‌داده شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت را نشان می‌دهد. با افزایش زمان انجام فرایند، سختی لایه‌های کاربیدی و فصل مشترک افزایش یافته است. سختی لایه کاربید وانادیم افزایش بیشتری از کاربید کروم داشته است. همچنین با توجه به نتایج MIP می‌توان گفت که با افزایش زمان انجام فرایند کاربیدهای بیشتری از کروم و وانادیم تشکیل شده است که تاثیر آن بر افزایش سختی دیده می‌شود.



شکل ۱۴- نتایج میکروسختی برای پوشش‌های تشکیل شده در مخلوط پودرهای فروکروم و فرو وانادیم در دمای ۱۰۰۰°C و زمان‌های ۹، ۷ و ۱۱ ساعت.

همچنین نمودار نتایج سختی سنجی پوشش‌های ایجاد شده در دمای ۱۰۵۰°C و زمان‌های ۹، ۷ و ۱۱ ساعت نیز ارائه شد (شکل ۱۵). در دمای ۱۰۵۰°C نیز با افزایش دما و زمان، سختی لایه‌های کاربیدی افزایش یافت. بیشترین سختی ارائه شده برای کاربید کروم ۱۴۲۸ ویکرز و برای کاربید وانادیم ۲۱۸۴ ویکرز می‌باشد. مشاهده می‌شود میزان سختی نسبت به دمای ۱۰۰۰°C افزایش یافته است.

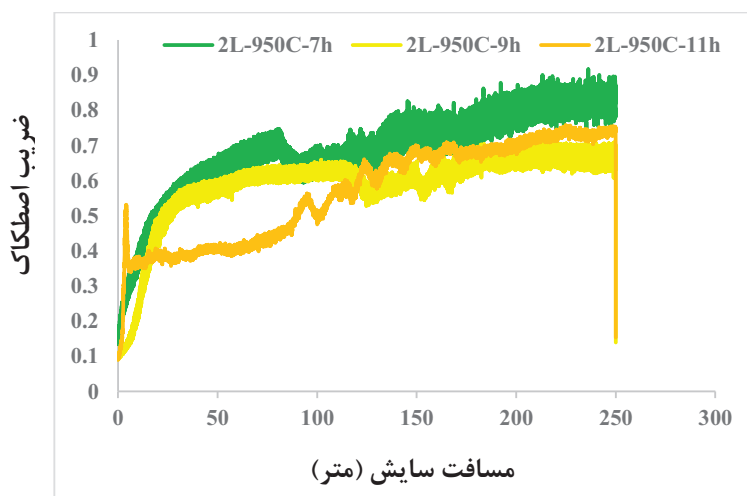


شکل ۱۵- نتایج میکروسختی برای پوشش‌های تشکیل شده در مخلوط پودرهای فروکروم و فرو وانادیم در دمای ۱۰۵۰°C و زمان‌های ۹، ۷ و ۱۱ ساعت.

#### ۴-۳-۶- بررسی رفتار سایشی

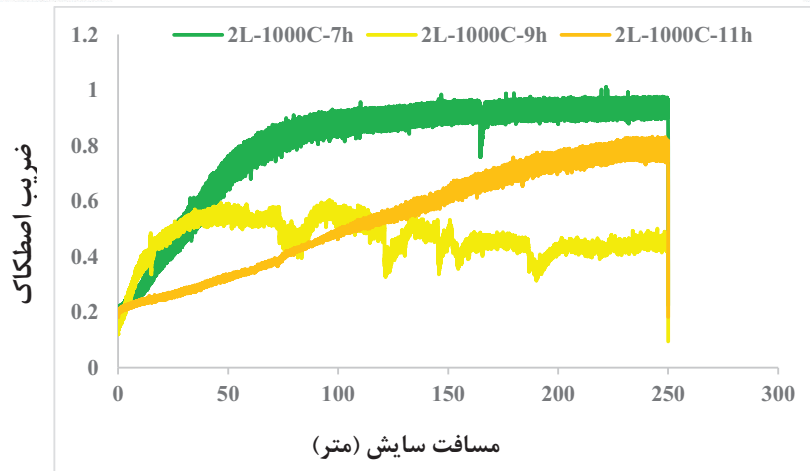
نمودار ضریب اصطکاک (COF) بر حسب مسافت برای نمونه‌های پوشش داده شده در دماهای ۹۵۰، ۱۰۰۰، ۱۰۵۰°C و زمان‌های ۹، ۷ و ۱۱ ساعت در شکل‌های ۱۶، ۱۷ و ۱۸ نشان داده شده است. تست سایش تحت بار ۱۵ نیوتن و در مسافت ۲۵۰ متر در دمای محیط انجام شد. همانطور که مشاهده می‌شود تمام نمونه‌های پوشش داده شده ضریب اصطکاک بهتری نسبت به نمونه بدون پوشش دارند. زیرا با افزایش سختی سطح، مقاومت سایشی نیز بهبود می‌یابد [۱۹]. نمودار COF پوشش‌های تشکیل شده در دمای ۹۵۰°C نشان می‌دهد که

در زمان ۷ ساعت نرخ COF نسبت به زمان‌های ۹ ساعت و ۱۱ ساعت بیشتر است. این نشان می‌دهد با افزایش زمان مقاومت به سایش افزایش یافته است. در زمان ۷ ساعت، تقریباً تا ۱۰۰ متر اول نرخ سایش ثابت بوده و پس از آن افزایش می‌یابد. در زمان ۹ ساعت، میزان COF کمتر از ۷ ساعت می‌باشد. این ضریب تا ۱۳۰ متر روند ثابتی دارد و پس از آن کاهش و در نهایت افزایش می‌یابد. پس می‌توان نتیجه گرفت که سختی و افزایش ضخامت پوشش، موجب افزایش مقاومت سایشی پوشش می‌شود [۹]. بنابراین در ۹ ساعت، ضریب اصطکاک نسبت به ۷ ساعت کمتر است. در زمان ۱۱ ساعت، نرخ سایش نسبت به ۹ ساعت و ۷ ساعت کاهش یافته است. بدون در نظر گرفتن عوامل زمان و دمای انجام فرایند، اغلب نمودارهای سایشی روند افزایشی‌ای را در پایان مسافت سایش طی کرده‌اند، زیرا در اثر اعمال بار بین پین ساینده و سطح، پوشش شکسته و به ذرات ریز تبدیل می‌شود. می‌توان گفت افزایش ضخامت و افزایش سختی، مقاومت سایشی را بهبود می‌بخشد [۹، ۱۹].



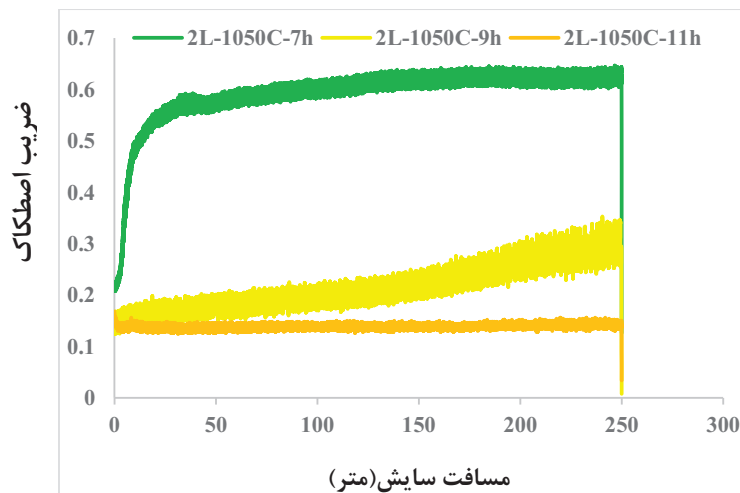
شکل ۱۶- نمودار ضریب اصطکاک بر حسب مسافت سایش برای پوشش‌های دولایه تشکیل شده در دمای ۹۵۰°C و زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت.

میزان COF در دمای ۱۰۰۰°C برای زمان‌های ۹، ۷ و ۱۱ ساعت در شکل ۴-۳۲ نشان داده شده است. با افزایش دما ضریب اصطکاک نسبت به دمای ۹۵۰°C کمتر شده است. زیرا ضخامت لایه‌های پوشش و سختی در این دما افزایش یافته است. ضریب اصطکاک برای زمان ۷ ساعت ثابت بوده است. با افزایش زمان در ۹ ساعت، نرخ سایش کاهش یافته و روند کاهشی‌ای را طی کرده است. با افزایش زمان به ۱۱ ساعت، نرخ سایش تا ۱۰۰ متر اول نسبت به دیگر زمان‌ها کمتر می‌باشد پس از آن روند افزایشی دارد که می‌توان گفت اعمال نیرو بین سطح و پین ساینده، می‌تواند پوشش را بشکند و به ذرات ریزی تبدیل کند. این ذرات نیز به عنوان ذرات ساینده بین پین و سطح عمل کرده و موجب سایش بیشتری می‌شوند در نتیجه میزان COF را افزایش می‌دهند.



شکل ۱۷- نمودار ضریب اصطکاک بر حسب مسافت سایش برای پوشش‌های دولایه تشکیل شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های ۷، ۱۰ و ۱۲ ساعت.

میزان COF برای پوشش‌های تشکیل شده در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  برای زمان‌های ۷، ۹ و ۱۱ ساعت در شکل ۱۸ نشان داده شده است. با افزایش دما ضریب اصطکاک نسبت به دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  کمتر شده است. زیرا ضخامت لایه‌های پوشش و سختی در این دما نسبت به دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  افزایش یافته است. در زمان ۷ ساعت COF ثابت می‌باشد اما در زمان ۹ ساعت COF به شدت نسبت به زمان ۷ ساعت کاهش می‌یابد که این بهبود مقاومت سایشی را نشان می‌دهد. در ۹ ساعت، COF از مسافت ۱۲۰ متر به میزان کمی افزایش می‌یابد می‌توان گفت در اثر اعمال بار ممکن است بخشی از پوشش جدا شده و به ذرات ریز سخت تبدیل شوند. این ذرات ریز سخت به عنوان عامل ساییده بین پین و سطح نمونه عمل می‌کند و منجر به افزایش ضریب اصطکاک می‌شوند و همچنین می‌توان گفت افزایش ضریب اصطکاک به خاطر گرم شدن موضعی نیز می‌تواند باشد. در زمان ۱۱ ساعت نرخ سایش نسبت به ۷ و ۹ ساعت کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد مقاومت به سایش با افزایش زمان و افزایش سختی افزایش یافته است [۸].



شکل ۱۸- نمودار ضریب اصطکاک بر حسب مسافت سایش برای پوشش‌های دولایه تشکیل شده در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  و زمان‌های ۷، ۱۰ و ۱۲ ساعت.



میزان کاهش وزن نمونه‌های پوشش داده شده پس از انجام تست سایش در جدول ۱۲ داده شده است. ملاحظه می‌شود میزان کاهش وزن نمونه‌ها با افزایش زمان و دما انجام فرایند، کاهش یافته است. زیرا با افزایش ضخامت لایه پوشش و افزایش سختی، مقاومت به سایش بهبود می‌یابد [۸]. هرچقدر سختی نمونه بالاتر باشد، نفوذ پین ساینده در آن سخت‌تر خواهد بود، در نتیجه میزان کاهش وزن نمونه کمتر می‌شود [۸]. مشاهده می‌شود در نمونه ۷ ساعت در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  به علت کمتر بودن ضخامت پوشش، کاهش وزن بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها اتفاق افتاده است.

جدول ۱۲- میزان کاهش وزن نمونه‌های پوشش داده شده پس از تست سایش.

میزان کاهش وزن نمونه	دما و زمان نمونه
۰/۰۰۲۸	۷-۹۵۰
۰/۰۰۲۱	۹-۹۵۰
۰/۰۰۱۷	۱۱-۹۵۰
۰/۰۰۱۰	۷-۱۰۰۰
۰/۰۰۰۸	۹-۱۰۰۰
۰/۰۰۰۷	۱۱-۱۰۰۰
۰/۰۰۰۵	۷-۱۰۵۰
۰/۰۰۰۴	۹-۱۰۵۰
۰/۰۰۰۲	۱۱-۱۰۵۰

### نتیجه‌گیری

- (۱) نتایج XRD نشان داد با افزایش زمان پوشش‌دهی، لایه محلول جامد از بین رفته و شدت پیک‌های کاربیدهای کروم افزایش یافته است.
- (۲) COF نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به نمونه پوشش داده نشده کاهش یافته و این نمونه‌ها مقاومت به سایشی بهتری از خود نشان دادند. زیرا لایه پوشش کاربید کروم سختی را افزایش داده و با افزایش ضخامت لایه پوشش، مقاومت به سایش افزایش یافت.
- (۳) پوشش‌های دولایه کاربید کروم و کاربید وانادیم مقاومت سایشی بهتری را نسبت به پوشش‌های تک‌لایه کاربید کروم نشان دادند.
- (۴) بیشترین سختی گزارش شده مربوط به دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  و زمان ۱۱ ساعت بود که برای لایه محلول جامد کاربید کروم 1448HV و برای کاربید وانادیم 2487HV گزارش شد.

### مراجع

- [1] Eric, J.M., Marcel, A.J.S., "Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance", Woodhead Publishing, Cambridge, 2015.
- [2] Arai, T., "Carbide Coating Process by Use of Molten Borax Bath in Japan", *Journal of Heat Treating*. Vol.1, pp.15-22, 1979.



- [3] Arai, T., "The Thermo-Reactive Deposition and Diffusion Process for Coating Steels to Improve Wear Resistance", in: E.J.M. And, M.A.J. Somers (Eds.), *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, Woodhead Publishing, pp. 703–735, 2015.
- [4] Arai, T., Fujita, H., Sugimoto, Y., Ohta, Y., "Diffusion Carbide Coatings Formed in Molten Borax Systems", *Journal of Materials Engineering*. Vol.9, pp.183–189, 1987.
- [5] Strahin, B.L., Shreeram, D.D., Doll, G.L., "Properties and Tribological Performance of Vanadium Carbide Coatings on AISI 52100 Steel Deposited by Thermoreactive Diffusion", *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*. Vol.69, pp.1160–1164, 2017.
- ۶- محمد علی شیرین بیان، علی شفیع، محمد رضا ابوطالبی، بررسی سینتیک تشکیل پوشش کاربید وانادیم بر روی فولاد ابزار D2 به روش نفوذ فعال حرارتی (TRD) با استفاده از حمام نمک بوراکس، چهارمین همایش مشترک انجمن مهندسیین متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گری ایران.
- [7] T. Arai, S. Moriyana, *Thin Solid Films*, 249 (1994) 54-61.
- [8] A. Gunen et al. Characteristics and high temperature wear behavior of chrome vanadium carbide composite coatings produced by thermo-reactive diffusion 402(2020)
- [9] A. Gunen et al. Properties and tribological performance of ceramic-base chromium and vanadium carbide composite coatings 81 (2019) 333-344.
- [10] M. Biesuz, V.M. Sglavo. Chromium and vanadium carbide and nitride coatings obtained by TRD techniques on UNI 24CrMoS2 (AISI 2121) steel. *Surf. Coat. Tech.* Vol.286 (2016) 319-326.
- [11] A. Ghadi, M. Soltanieh, H. Saghafian, Z.G. Yang, Investigation of chromium and vanadium carbide composite coatings on CK45 steel by Thermal Reactive Diffusion, *Surf. Coatings Technol.* 289 (2016) 1–10.
- [12] F.E. Castillejo, D.M.M. Marulanda, J.J.J. Olaya, J.E.E. Alfonso, Wear and corrosion resistance of niobium–chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD, *Surf. Coatings Technol.* Vol.254 (2014) 104–111.
- [13] X. Su, S. Zhao, H. Sun, X. Yang, P. Zhang, L. Xie, Chromium carbide coatings produced on ductile cast iron QT600-3 by thermal reactive diffusion in fluoride salt bath: Growth behavior, microstructure evolution and kinetics, *Ceram. Int.* 45 (2019) 1196–1201.
- [14] Z. Glowacki, W. Kaluba, On Some Features of Chromium Carbide Diffusion Layer Formation, *Metall. Trans. A.* 13 (1982) 753–759.
- [15] T. Arai, S. Harper, Thermoreactive Deposition/Diffusion Process for Surface Hardening of Steels, in: J.R. Davis (Ed.), *Metals Handbook*, 10th edition 4, ASM, USA (1991)448-453.
- [16] T. Arai, Behavior of nucleation and growth of carbide layers on alloyed carbide particles in substrates in salt bath carbide coating, *Thin solid films.* 229 (1993) 171-179.
- [17] C. Sun, Q. Xue, J. Zhang, S. Wan, A.K. Tieu, B.H. Tran, Growth behavior and mechanical properties of Cr-V composite surface layer on AISI D3 steel by thermal reactive deposition, *Vacuum.* 148(2018) 158-167.
- [18] O. Ganji, S. A. Sajjadi. On the formation and properties of chromium carbide and vanadium carbide coatings produced on W1 tool steel through thermal reactive diffusion (TRD), Volume 46, Issue 16, Part A, November 2020, Pages 25320-25329.
- [19] O. Ganji, S.A. Sajjadi. Tribological properties of duplex coatings of chromium-vanadium carbide produced by thermo-reactive diffusion (TRD), November 2021

## بررسی مشخصات و خواص پوشش‌های کامپوزیتی نایوبیم/کروم تشکیل شده در محیط پودر فشرده به روش نفوذ واکنشی حرارتی (TRD) روی فولاد ابزار 1/1545

نگار اصغرزاده یزدی<sup>۱</sup>، سید عبدالکریم سجادی<sup>۲</sup>، امید گنجی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی و علم مواد، دانشگاه فردوسی مشهد

۲- استاد، مهندسی و علم مواد، دانشگاه فردوسی مشهد

۳- دکتری، مهندسی و علم مواد، دانشگاه فردوسی مشهد

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: negaryazdi79@gmail.com

### چکیده

پوشش‌های سخت به‌طور گسترده برای بهبود خواص سطحی و افزایش مقاومت به سایش قطعات فولادی به کار می‌روند. در این پژوهش، پوشش‌های کاربیدی بر روی فولاد ابزار ۱۵۴۵ با استفاده از فرآیند نفوذ واکنشی حرارتی (TRD) در محیط پودر فشرده ایجاد شد. عملیات در دمای ۱۰۰۰ °C به مدت ۹ ساعت و با ترکیب‌های مختلفی از فروکروم و فرونایوبیم انجام گردید. ریزساختار و ترکیب پوشش‌ها به کمک SEM و EDS بررسی شدند. نتایج نشان داد نمونه حاوی 60%Nb بیشترین ضخامت پوشش (حدود ۳۴ میکرومتر) را تشکیل داده است، در حالی که نمونه 30%Nb-30%Cr نازک‌ترین لایه (حدود ۱۵ میکرومتر) را ایجاد کرد. آزمون سایش نیز نشان داد نمونه 60%Nb کمترین ضریب اصطکاک (۰/۳۵-۰/۴) و نمونه 30%Nb-30%Cr بیشترین مقدار (۰/۵۵-۰/۶) را دارا است. مجموع نتایج بیانگر آن است که افزایش درصد نایوبیم باعث تشکیل لایه‌های کاربیدی ضخیم‌تر و عملکرد سایشی مطلوب‌تر می‌شود.

کلمات کلیدی: نفوذ واکنشی حرارتی، پودر فشرده، کاربید نایوبیم، کاربید کروم

### ۱- مقدمه

فولادهای ابزار به دلیل رفتار مکانیکی و تریبولوژیکی خوبی که دارند در بسیاری از کاربردهای صنعتی مانند قالب‌ها در اکستروژن، آهن‌گری گرم و سرد، قالب‌های لاستیک و پلاستیک، قالب‌سازی، قالب‌های متالورژی پودر و ابزار برش، جایی که استحکام مکانیکی بالا و مقاومت عالی در برابر سایش مورد نیاز است، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. در فرایندهای شکل‌دهی سرد، ابزارآلات نقش بسیار مهمی در کیفیت محصولات و بهره‌وری تولید دارند [۲]. شکست ابزارآلات به دلیل صدمات مکانیکی (مانند خستگی و سایش) در سطح قالب تحت شرایط تنشی پیچیده اتفاق می‌افتد [۳،۴]. امروزه، پوشش‌های سخت به‌طور گسترده برای دستیابی به خواص سطحی مقاوم در برابر سایش و خوردگی استفاده می‌شوند که می‌توانند عملکرد و عمر مفید فولادها را افزایش دهند [۳]. تشکیل یک لایه پوشش سخت یا یک فیلم نازک محافظ روی سطح از نظر بهبود عملکرد و افزایش عمر مفید بسیار مهم است [۵]. از دهه ۱۹۶۰، پوشش‌های سخت به عنوان یک راه حل موثر برای کاهش سایش و بهبود ویژگی‌های اصطکاک فولادهای ابزار، به ویژه در ابزارهای برش، مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶].

تکنیک‌های معمولی سخت‌کاری سطحی، کربن‌دهی هستند، جایی که فولاد در محیط کربن با دمای بالا قرار می‌گیرد و کربن به فولاد نفوذ می‌کند [۷]. کاربیدها و پوشش‌های نیتريد فلزات واسطه (TM)<sup>۱</sup> به‌طور گسترده‌ای به عنوان بخشی از کاربردهای تریبولوژیکی برای افزایش خواص مکانیکی اجزا به دلیل سختی و نقطه ذوب بالا، ضریب اصطکاک کم و مقاومت در برابر سایش عالی استفاده شده‌اند [۸]. تکنیک‌های مختلفی برای تولید روکش‌های کاربید و نیتريد TM استفاده می‌شود، به‌عنوان مثال،

<sup>1</sup> Transmission Metals



رسوب شیمیایی بخار [۹](CVD)<sup>۲</sup>، رسوب فیزیکی بخار [۱۰](PVD)<sup>۳</sup>، روکش لیزری [۱۱](LC)<sup>۴</sup>، سنتز درجا [۱۲](ISS)<sup>۵</sup> و نفوذ واکنشی حرارتی [۱۳،۱۴](TRD)<sup>۶</sup>.

اگرچه تکنیک‌های CVD، PVD، LC و ISS ممکن است نتایج خوبی به دست آورند، اما کنترل آنها گران بوده و از نظر عملیاتی دشوار است [۱۵]. CVD معمولاً شامل دمای فرایند بالا (۷۰۰-۱۲۰۰°C) به منظور دستیابی به رسوب قابل توجهی از مواد پوشش است. با این حال، این دمای پردازش بالا می‌تواند منجر به اعوجاج شدید قطعات تحت عملیات شود. PVD، که می‌تواند در دمای ۲۰۰ تا ۵۰۰ °C، بسیار پایین‌تر از محدوده حرارتی فولادهای ابزار، انجام شود، به تجهیزات گران‌قیمت و پیچیده‌ای نیاز دارد. به دلیل میزان نفوذ محدودی که در طی فرآیند رسوب بخار رخ می‌دهد، چسبندگی پوشش ضعیف‌تر است [۱۵]. در مقابل، تکنیک TRD نسبتاً ساده، اقتصادی و سازگار با محیط زیست است. به ویژه، پوشش‌های تولید شده با تکنیک TRD چسبندگی عالی به زیرلایه و در نتیجه مقاومت خوبی در برابر چسبندگی دارند [۱۶،۱۷]. محدودیت اصلی فرآیند TRD این است که زیرلایه فولادی باید حاوی حداقل ۰/۳ درصد وزنی کربن باشد، در غیر این صورت ضخامت پوشش به شدت محدود می‌شود [۱۸]. TRD را می‌توان بر روی بسترهای حاوی کربن برای تشکیل یک لایه کاربید استفاده کرد و از سه تکنیک - بستر سیال [۱۱،۱۹]، پودر فشرده [۱۳،۲۰] و حمام نمک مذاب [۲۱،۲۲] - برای اعمال پوشش کاربیدی سخت روی قطعات در TRD استفاده می‌شود.

فرآیند TRD، یا در حمام نمک بوراکس مذاب غوطه‌ور می‌شود (روش غوطه‌وری در حمام نمک) یا با مخلوطی از پودرها (روش پودر فشرده) که حاوی عناصر تشکیل دهنده کاربید/نیتريد (CFE/NFE)<sup>۷</sup> مانند تانتالیوم، کروم، تنگستن، مولیبدن، وانادیوم و نایوبیم است، پوشانده می‌شود [۱۲]. پوشش از ترکیب عناصر CFE/NFE با کربن/نیتروژن نفوذ کننده از زیرلایه به سطح تشکیل می‌شود و ضخامت پوشش می‌تواند به طور قابل توجهی تحت تأثیر زمان، دما، فولاد زیرلایه و نوع کاربید تشکیل شده قرار گیرد [۱۴]. این منجر به یک پیوند کاربید متراکم و چسبنده در سطح نمونه می‌شود [۲۳].

پوشش کاربید نایوبیم (NbC) یکی دیگر از پوشش‌های موفق تولید شده توسط پوشش TRD است [۳]. سلطانی و همکاران [۱۴] پوشش‌های کاربید نایوبیم (NbC) از طریق عملیات حرارتی واکنشی پودری روی فولاد ابزار AISI L2 تولید کردند. نمونه‌ها در یک کوره مقاومت الکتریکی در دماهای ۹۰۰، ۹۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۵۰ °C به مدت ۲، ۴، ۶ و ۸ ساعت در شرایط محیط قرار گرفتند. افزایش دمای عملیات منجر به افزایش ضخامت NbC می‌شود. اکثر محققان گزارش کرده‌اند که دمای فرآیند بهینه حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد است. گزارش شده است که برای دمای عملیات زیر ۹۰۰ °C، زمان زیادی طول می‌کشد تا اطمینان حاصل شود که لایه پوشش تشکیل شده است. سلطانی [۱۴] نیز در مورد اثرات مخلوط پودر آزمایش کردند. فرآیند

<sup>2</sup> Chemical Vapor Deposition

<sup>3</sup> Physical Vapor Deposition

<sup>4</sup> Laser Cladding

<sup>5</sup> In-Situ Synthesis

<sup>6</sup> Thermo-Reactive Diffusion

<sup>7</sup> Carbide/Nitride Forming Elements

TRD در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت انجام شد. مقادیر فرونیوبیم بیش از ۲۰٪، بر ضخامت و کیفیت پوشش‌ها تأثیر معنی‌داری نداشت. بنابراین، مقدار بهینه آهن مورد نیاز برای فرآیند حدود ۲۰٪ است. از طرفی با افزایش مقدار  $\text{NH}_4\text{Cl}$  از ۲/۵٪ به ۵٪، ضخامت پوشش افزایش یافته اما از ۵٪ به ۷/۵٪ کاهش می‌یابد. بنابراین، مقدار بهینه  $\text{NH}_4\text{Cl}$  برای فرآیند ۵٪ است [۱۴]. Sen U [۱۵] خواص تریبولوژیکی فولاد AISI 1040 با پوشش کاربید نیوبیم را ارزیابی کرد. در فرآیند پوشش‌دهی، TRD به روش پودر فشرده در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ تا ۴ ساعت انجام شد. ضریب اصطکاک فولاد AISI 1040 پس از اعمال پوشش کاربید نیوبیم، حدود ۷۵ درصد نسبت به نمونه بدون پوشش کاهش یافت. علاوه بر این، ضریب اصطکاک فولاد بدون پوشش و پوشش شده با افزایش سرعت لغزش و مقادیر بار کاهش می‌یابد. بررسی‌های مقطعی نوری و SEM فولاد AISI 1040 پوشش شده نشان داد که لایه کاربید نیوبیم تشکیل شده بر روی بستر دارای مورفولوژی صافی است. لایه کاربید نیوبیم متراکم، فشرده و چسبندگی خوبی به زیرلایه‌های فولادی دارد [۱۵]. ریزسختی ویکرز لایه کاربید نیوبیم  $\text{HV}_{0.025} 1792 \pm 154$  اندازه‌گیری شد. مقدار سختی لایه‌های کاربید بسیار بیشتر از زیرلایه‌ها ( $\text{HV} 280$ ) است [۱۵]. ژانگ و همکاران [۲۴]، اثرات نسبت پودر فرونیوبیم /  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ، دما و زمان TRD را بر ضخامت و خواص مکانیکی پوشش‌های NbC روی فولاد AISI 1045 بررسی کردند. آن‌ها گزارش دادند که مؤثرترین فرآیند TRD، با مدت زمان ۵ ساعت، دمای  $950^{\circ}\text{C}$  و میزان ۲۰ درصد فرونیوبیم و ۵ درصد  $\text{NH}_4\text{Cl}$  است. فرناندز و همکاران [۲۵] گزارش دادند که لایه‌های پوشش NbC با ضخامت ۶۰۱ میکرومتر، با سختی ۲۶ گیگاپاسکال و مدول الاستیک ۳۶۱ گیگاپاسکال، می‌توانند توسط TRD روی سطح فولاد AISI 52100 به دست آید.

کاستیلو و همکاران [۲۶] فرآیند TRD را بر روی سه نوع فولاد مختلف (AISI M2، AISI H3 و AISI D2) در حمام مذاب بوراکس، فرونیوبیم و آلومینیم به مدت ۴ ساعت در دمای  $1020^{\circ}\text{C}$  اعمال کردند. نویسندگان گزارش دادند که پوشش‌های به‌دست‌آمده به موازات محتوای کربن فولادها افزایش می‌یابند و بیشترین ضخامت پوشش در فولاد AISI D2 به میزان ۱۵.۸ میکرومتر با سختی  $\text{HV} 2266 \pm 83$  به دست آمد. سختی‌های به دست آمده برای AISI D2  $\text{HV} 2266 \pm 83$ ، برای AISI  $\text{HV} 2241 \pm 74$  M2 و برای AISI H13  $\text{HV} 2255 \pm 72$  بود. این سطوح سختی با مقادیر گزارش شده برای این نوع کاربید با استفاده از تکنیک TRD مطابقت دارد [۲۶]. عزیز و همکاران [۶] یک لایه نازک از کاربید نیوبیم به صورت ترموشیمیایی بر روی زیرلایه‌های فولاد ابزار AISI L2 با استفاده از روش نفوذ واکنشی حرارتی (TRD) تشکیل شد. پنج ترکیب مختلف از حمام نمک انتخاب شد و برای هر ترکیب، عملیات حرارتی در سه دمای مختلف (۹۰۰، ۱۰۰۰،  $1100^{\circ}\text{C}$ ) و به مدت سه زمان مختلف (۲، ۴، ۸ ساعت) انجام شد. ضخامت پوشش بسته به زمان فرآیند، دما و ترکیب شیمیایی حمام نمک از ۳/۶ تا ۳۳ میکرومتر متغیر بود. Günen و همکاران [۵] پوشش‌های کاربید نیوبیم (NbC) بر روی فولاد ابزار سردکار AISI D3 از طریق نفوذ واکنشی حرارتی (TRD) در دماهای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و  $1100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲، ۴ و ۶ ساعت رشد داده شدند. لایه‌های NbC فشرده، صاف و بدون ترک با ضخامت ۱۷/۱۰-۸/۷۵ میکرومتر و سختی  $\text{HV}_{0.1} 1558-2286$  روی سطح فولاد AISI D3 به دست آمد.

## ۲- روش پژوهش

برای انجام این پژوهش از نمونه‌های دایره‌ای شکل به قطر ۲ سانتی‌متر و ضخامت ۵ میلی‌متر از جنس فولاد ۱/۱۵۴۵ به عنوان زیرلایه استفاده شده است که آنالیز ترکیب شیمیایی و استاندارد آن در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد ابزار ۱۵۴۵

Steel	C	Si	Mn	S	P
1.1545 (W1)	1.00-1.10	0.10-0.25	0.10-0.25	<0.02	<0.02
Standard Sample	1.04	0.16	0.19	0.01	0.01

نمونه‌های وایرکات شده پس از آماده‌سازی سطحی، از سنباده‌های شماره ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ پولیش شدند و برای حذف آلودگی‌های سطحی به مدت ۱۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک حاوی محلول استون شستشو داده شدند. سپس سه بوته از جنس فولاد نسوز ۳۱۰ با ابعاد و ضخامت‌های یکسان جهت انجام فرآیند پوشش‌دهی در کوره الکتریکی آماده شدند. از پودر فروناپو بیوم و فروکروم به عنوان عناصر کاربیدساز، آلومینا به عنوان عامل پرکننده، و آمونیم کلرید به عنوان عامل فعال‌کننده استفاده شد. در این مطالعه، درصد عناصر کاربیدساز متغیر بوده و درصد عوامل پرکننده و فعال‌کننده ثابت در نظر گرفته شد. شرایط آزمایش‌ها و درصد وزنی مواد موجود در محفظه واکنش به صورت خلاصه در جدول ۲ ارائه شده است. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها و مخلوط پودری، مجموعه درون بوته قرار گرفته و به مدت ۹ ساعت در دمای ۱۰۰۰ °C درون کوره نگهداری شد.

جدول ۲- ترکیب مواد بوته برای پوشش‌های تک‌لایه فروناپو بیوم و دولایه فروکروم- فروناپو بیوم بر حسب درصد وزنی (%wt)

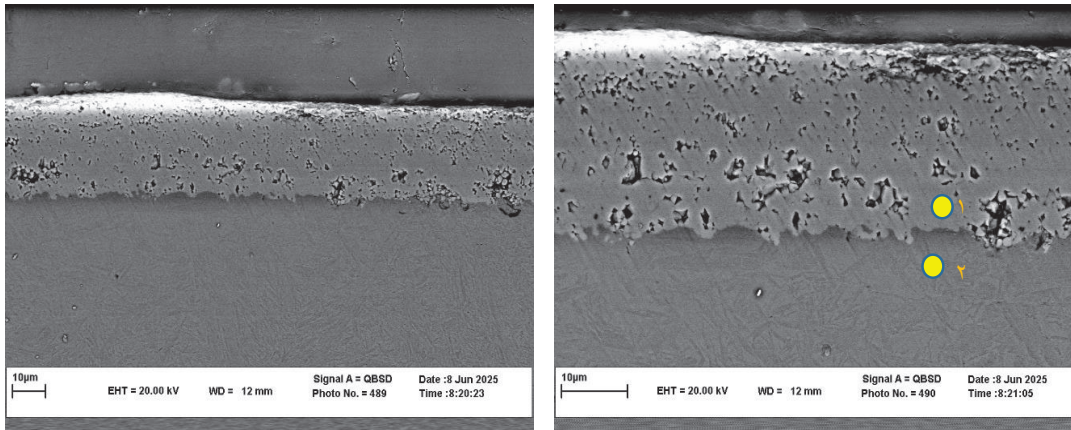
نمونه	دما (°C)	زمان (h)	فروکروم	فروناپو بیوم	آلومینا	آمونیم کلرید
نمونه ۱			-	۶۰	۳۰	۱۰
نمونه ۲	۱۰۰۰	۹	۳۰	۳۰	۳۰	۱۰
نمونه ۳			۲۰	۴۰	۳۰	۱۰

پس از پایان فرآیند پوشش‌دهی، نمونه‌ها از درون بوته خارج شده و بلافاصله در روغن در دمای محیط کوئنچ شدند. به منظور بررسی سطح مقطع پوشش و ریزساختار آنها، نمونه‌ها توسط وایرکات برش داده شده و از قسمت سطح مقطع آن مانت شد. سپس نمونه مانت شده تحت عملیات سنباده‌زنی از مش ۶۰۰ تا ۲۰۰۰ قرار گرفت و بعد از آن روی نمد حاوی خمیر الماس پولیش شده و توسط محلول نایتال ۲٪ اچ شدند. برای شناسایی نوع فاز یا فازهای تشکیل شده در لایه پوششی از دستگاه طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده، همچنین برای بررسی و مطالعه ریزساختار و اندازه ضخامت پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و برای تعیین میزان سختی پوشش‌های ایجاد شده از دستگاه میکروسختی سنج استفاده شد. ارزیابی رفتار سایشی پوشش‌ها مطابق با استاندارد ASTM G99 و توسط دستگاه سایش pin-on-disk انجام شد. در این آزمون از یک پین ثابت از جنس کاربید تنگستن با قطر ۵ میلی‌متر تحت بار اعمالی ۳۰ نیوتن استفاده گردید. نمونه‌های پوشش‌دار به عنوان دیسک متحرک با سرعت دورانی ثابت ۲۶۸ دور بر دقیقه به مدت ۳۰۰ متر مسافت سایش چرخانده شدند. نمودار ضریب اصطکاک بر حسب مسافت به طور مداوم توسط نرم‌افزار دستگاه ثبت گردید.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پوشش‌های کاربیدی ناپو بیوم-کروم به روش نفوذ واکنشی حرارتی (TRD) در محیط پودر فشرده و در دمای ۱۰۰۰ °C به مدت ۹ ساعت بر روی فولاد ابزار AISI 1545/W1 ایجاد گردید. تاثیر ترکیب درصد عوامل کاربید ساز بر روی مورفولوژی و ضخامت لایه به طور سیستماتیک و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز تصاویر مقطع عرضی، وابستگی شدید ریزساختار پوشش به ترکیب شیمیایی را به وضوح آشکار کرد. نمونه با 60% Nb موفق به تشکیل یک لایه کاربیدی بسیار ضخیم، پیوسته و یکنواخت با ضخامت ۲۶/۳۴ میکرومتر شد (شکل ۱). این

لایه از چسبندگی بسیار خوبی به زیرلایه برخوردار بود که حاکی از فعالیت و نفوذپذیری بسیار بالای اتم‌های نایوبیم در تشکیل یک لایه یکپارچه تحت شرایط فرآیند مورد نظر است.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه 60%Nb در دو بزرگنمایی متفاوت.

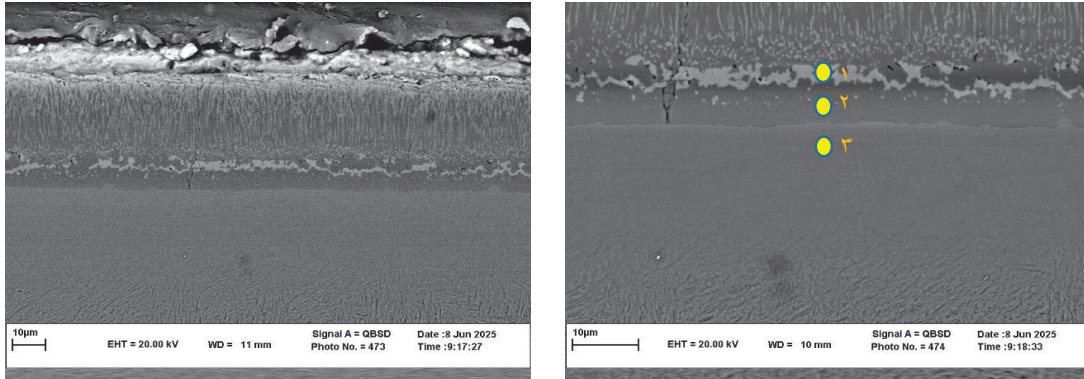
نتایج آنالیز EDS که بر روی سطح مقطع نمونه 60%Nb انجام شد، تشکیل یک پوشش با خلوص بسیار بالا را تأیید می‌کند. همانطور که در داده‌های جدول ۳ مشاهده می‌شود، آنالیز نقطه‌ای در ناحیه مرکزی پوشش (نقطه ۱) در شکل (۱) نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی این ناحیه حاوی ۹۷/۱۵ درصد وزنی (۹۶/۹۶ درصد اتمی) نایوبیم و تنها ۲/۸۵ درصد وزنی آهن است. این میزان خلوص فوق‌العاده در نایوبیم، تشکیل لایه‌ای از جنس کاربید نایوبیم با خلوص بالا را تأیید می‌کند. در مقابل، آنالیز در ناحیه نزدیک به فصل مشترک پوشش و زیرلایه (نقطه ۲) نشان‌دهنده حضور ۹۶ درصد وزنی آهن و تنها ۴ درصد وزنی نایوبیم است که به وضوح نشان‌دهنده ناحیه نفوذ بین پوشش و زیرلایه فولادی می‌باشد. این گرادیان ترکیبی شیمیایی که از فصل مشترک به سمت سطح خارجی پوشش مشاهده می‌شود، از مکانیزم رشد مبتنی بر نفوذ در فرآیند پوشش‌دهی TRD حکایت دارد.

جدول ۳- نتایج آنالیز کمی EDS از پوشش نمونه 60%Nb در دمای ۱۰۰۰ °C و ۹ ساعت

Nb		Fe		نقطه
درصد وزنی	درصد اتمی	درصد وزنی	درصد اتمی	
۹۷/۱۵	۹۶/۹۴	۲/۸۵	۳/۰۶	۱
۴/۰۰	۴/۲۹	۹۶/۰۰	۹۵/۷۱	۲

آنالیز نمونه 40%Nb-20%Cr یک تغییر ریزساختاری چشمگیر را آشکار کرد (شکل ۲). در این نمونه، یک پوشش کامپوزیتی دو لایه به وضوح تشکیل شده است: یک لایه داخلی نازک با ضخامت متوسط تقریباً ۶ میکرومتر و یک لایه بیرونی ضخیم با ضخامت تقریباً ۲۵ میکرومتر شد. این مشاهده مستقیم نشان می‌دهد که افزودن کروم، ترمودینامیک و سینتیک فرآیند نفوذ را به گونه‌ای تغییر می‌دهد که منجر به تقدم و تأخر در تشکیل فازهای کاربیدی مختلف می‌شود [۲۲]. در ابتدای فرآیند، اتم‌های کروم به سطح نمونه نفوذ کرده و به علت تمایل شدید حلالیت آنها در آهن نسبت به کربن، در ابتدا لایه‌ای از محلول جامد آهن-کروم روی سطح زیرلایه تشکیل می‌شود. در ادامه فرآیند نفوذ، اتم‌های کربن از زیرلایه به سطح نمونه منتقل شده و زمانی که اتم‌های کاربیدساز به حد غلظت تعادلی برسند با اتم‌های کربن روی سطح ترکیب شده و شروع به

جوانه‌زنی لایه کاربیدی روی محلول جامد آهن-کروم می‌کنند [۲۳]. یک توضیح محتمل برای این پدیده بر اساس تفاوت در انرژی آزاد تشکیل کاربیدها و سرعت نفوذ عناصر است. به طور معمول، تشکیل کاربید نایوبیم (NbC) در مقایسه با کاربیدهای کروم ( $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$ )، از انرژی آزاد تشکیل کمتری برخوردارند. در نتیجه، از نظر ترمودینامیکی کاربید نایوبیم نسبت به کاربید کروم سریع‌تر رشد میکند و مقدار بیشتری اتم نایوبیم در نمونه وجود دارد [۲۱، ۲۲].



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه 40%Nb-20%Cr دو بزرگنمایی متفاوت.

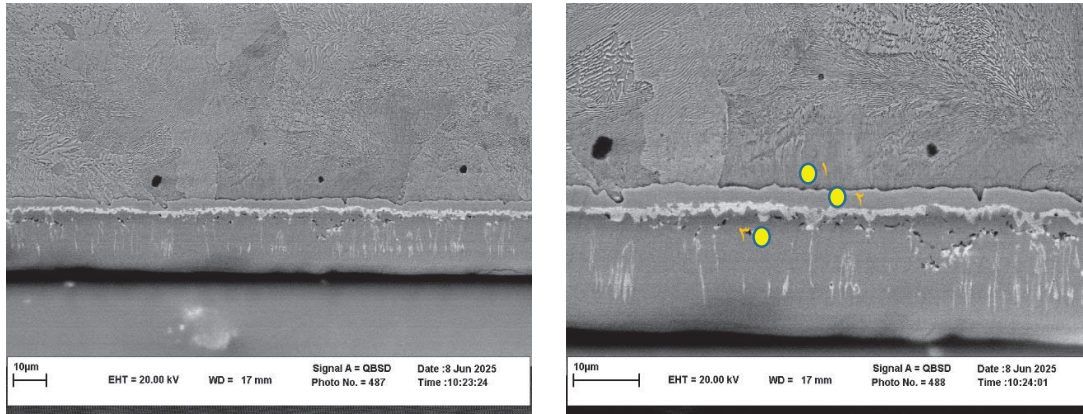
نتایج آنالیز EDS بر روی سطح مقطع نمونه 40%Nb-20%Cr تشکیل یک ساختار ناهمگن و لایه‌ای را تأیید می‌کند (جدول ۴). آنالیز نقطه‌ای در ناحیه بیرونی پوشش (نقطه ۱) در شکل (۲) نشان می‌دهد که این ناحیه حاوی ۷۳/۶۱ درصد وزنی نایوبیم و ۱۵/۲۰ درصد وزنی کروم است که نشان از تشکیل یک لایه کامپوزیتی از کاربیدهای نایوبیم و کروم در این منطقه دارد. حضور همزمان این دو عنصر در ترکیب شیمیایی، تشکیل یک ساختار کامپوزیتی را تأیید می‌کند [۲۲]. در ناحیه میانی (نقطه ۲)، آنالیز حضور غالب کروم با ۵۴/۹۷ درصد وزنی را نشان می‌دهد که حکایت از تشکیل یک لایه محلول جامد آهن-کروم در این منطقه دارد. در نزدیکی فصل مشترک پوشش و زیرلایه (نقطه ۳)، درصد آهن به ۹۲/۴۶ درصد وزنی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده ناحیه نفوذ بین لایه پوششی و زیرلایه فولادی است.

جدول ۴- نتایج آنالیز کمی EDS از پوشش نمونه 40%Nb-20%Cr در دمای ۱۰۰۰ °C و ۹ ساعت

Cr		Nb		Fe		نقطه
درصد وزنی	درصد اتمی	درصد وزنی	درصد اتمی	درصد وزنی	درصد اتمی	
۱۵/۲۰	۲۲/۷۶	۷۳/۶۱	۶۱/۶۶	۱۱/۱۸	۱۵/۵۸	۱
۵۴/۹۷	۵۶/۷۳	-	-	۴۵/۰۳	۴۳/۲۷	۲
۷/۵۴	۸/۰۵	-	-	۹۲/۴۶	۹۱/۹۵	۳

وقتی درصد کروم به ۳۰٪ می‌رسد (یعنی نسبت Nb/Cr به ۱ می‌رسد)، یک تغییر دیگر رخ می‌دهد (شکل ۳). در این شرایط، لایه تشکیل شده بسیار نازک‌تر (حداکثر ۱۵ میکرومتر)، ناپیوسته و احتمالاً متخلخل است. این مشاهده را می‌توان به دو دلیل مرتبط دانست: ۱- رقابت شدید برای کربن: هر دو عنصر نایوبیم و کروم به طور همزمان برای واکنش با اتم‌های کربن موجود در فولاد رقابت می‌کنند. این رقابت ممکن است از تشکیل یک لایه کاربیدی متراکم و منسجم جلوگیری کند، زیرا هیچ یک از فازها نمی‌توانند به صورت ترجیحی و پیوسته رشد کنند. ۲- تشکیل کاربیدهای پیچیده: در این نسبت، احتمال تشکیل

کاربیدهای دوگانه یا مخلوط (Mixed Carbides) وجود دارد که ممکن است از نظر ترمودینامیکی پایدار بوده اما ساختار شیمیایی و کریستالی آنها مانع از رشد لایه‌ای منسجم و پیوسته با سرعت بالا شود. علاوه بر این، ناهمبندی در پارامترهای شبکه این کاربیدهای مختلف می‌تواند منجر به تنش‌های داخلی، تخلخل و ناپیوستگی در لایه شود. در این نمونه نیز لایه محلول جامد آهن-کروم نیز دیده می‌شود.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه 30%Nb-30%Cr در دو بزرگنمایی متفاوت.

نتایج آنالیز EDS بر روی سطح مقطع نمونه 30%Nb-30%Cr، تشکیل یک پوشش ناپیوسته با توزیع نامتعادل عناصر را نشان می‌دهد (جدول ۵). آنالیز نقطه‌ای در ناحیه نزدیک به زیرلایه (نقطه ۱) در شکل (۳) نشان می‌دهد که این ناحیه حاوی ۹۷/۹۹ درصد وزنی آهن است و در این مناطق، پوشش کاربیدی تشکیل نشده است. در ناحیه میانی (نقطه ۲)، آنالیز همچنان حضور غالب آهن با ۹۰ درصد وزنی را نشان می‌دهد که حاکی از منطقه تشکیل محلول جامد آهن-کروم می‌باشد. تنها در نقاط محدودی از سطح (نقطه ۳) شاهد حضور همزمان نایوبیم (۵۲/۳۷ درصد وزنی) و کروم (۳۸/۳۶ درصد وزنی) هستیم که نشان از تشکیل موضعی کاربیدهای کامپوزیتی در این نمونه دارد [۲۱].

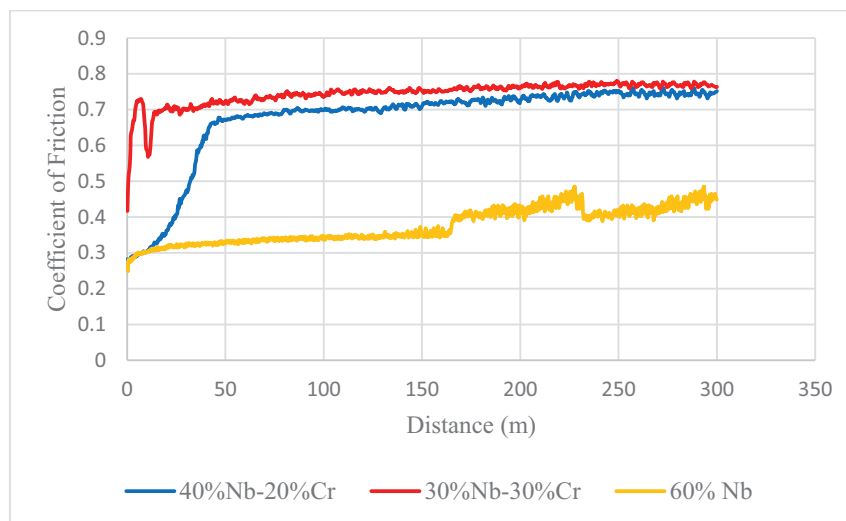
جدول ۵- آنالیز نتایج کمی از پوشش نمونه 30%Nb-30%Cr در دمای ۱۰۰۰ °C و ۹ ساعت

Cr		Nb		Fe		نقطه
درصد وزنی	درصد اتمی	درصد وزنی	درصد اتمی	درصد وزنی	درصد اتمی	
۱/۸۷	۲/۰۱	-	-	۹۸/۱۳	۹۷/۹۹	۱
۱۰/۰۰	۱۰/۶۶	-	-	۹۰/۰۰	۸۹/۳۴	۲
۳۸/۳۶	۴۰/۵۶	۵۳/۳۷	۵۲/۵۴	۶/۸۸	۴/۰۷	۳

به منظور ارزیابی عینی عملکرد پوشش‌های کاربیدی در شرایط بار و اصطکاک واقعی، آزمون سایش از نوع pin-on-disk مطابق با استاندارد مرسوم انجام شد. در این آزمون، از یک پین متحرک از جنس کاربید تنگستن (WC) به عنوان جسم متقابل استفاده گردید و نمونه‌های پوشش‌دار به عنوان دیسک ثابت در نظر گرفته شدند. آزمایش در دمای محیط و تا مسافت ۳۰۰ متر ادامه یافت تا رفتار اصطکاکی پوشش‌ها در یک بازه قابل اطمینان مورد سنجش قرار گیرد.

منحنی ضریب اصطکاک نمونه 60% Nb که پایدارترین و پایین‌ترین مقدار (۰/۳۵-۰/۴) را در طول مسیر ۳۰۰ متری نشان می‌دهد، مستقیماً با تشکیل لایه‌ای یکپارچه، متراکم و عاری از ناپیوستگی در تصاویر SEM همخوانی دارد (شکل ۴). این همبستگی ساختاری-عملکردی نشان می‌دهد که پوشش یکنواخت نایوبیم کاربرد با زیرلایه چسبندگی مطلوبی برقرار کرده و فرآیند سایشی آرام و قابل‌کنترلی را ایجاد می‌کند. در مورد نمونه‌های کامپوزیتی، شاهد تحولی اساسی در رفتار سایشی هستیم. آنالیزهای ساختاری نشان می‌دهد در نمونه 40%Nb-20%Cr، لایه نازک مجاور زیرلایه غنی از کروم بوده در حالی که لایه ضخیم بیرونی به طور غالب از نایوبیم تشکیل شده است. این آرایش سلسله‌مراتبی در نمودار سایش به صورت یک دوره سایش اولیه ظاهر می‌شود که احتمالاً ناشی از سایش لایه سخت کروم کاربرد است. پس از این مرحله، ضریب اصطکاک در محدوده ۰/۴۵ - ۰/۵ تثبیت می‌شود که بیانگر غلبه مکانیزم سایش در لایه بیرونی غنی از نایوبیم است. اما در نمونه 30%Nb-30%Cr، این تعادل ساختاری به هم می‌ریزد. افزایش درصد کروم منجر به تشکیل لایه‌ای ناپیوسته با چسبندگی ضعیف به زیرلایه می‌شود. ناپایداری‌های شدید در منحنی ضریب اصطکاک (۰/۵۵-۰/۶) و نوسانات مکرر آن، گویای تشکیل و رهاسازی مداوم ذرات سایشی در سطح تماس است. این پدیده که از آن به عنوان سایش سه‌جسمی یاد می‌شود، زمانی رخ می‌دهد که ذرات جدا شده از پوشش، خود به عنوان ساینده در فضای بین دو سطح عمل می‌کنند. [۲۲،۲۷]

این مشاهدات نشان می‌دهند که اگرچه افزودن کروم می‌تواند منجر به تشکیل ساختارهای کامپوزیتی شود، اما رسیدن به نسبت بهینه عناصر برای دستیابی به خواص مطلوب ضروری است. نمونه 60%Nb با ساختار یکپارچه خود بهترین عملکرد تریبولوژیکی را ارائه می‌دهد، در حالی که نمونه‌های حاوی کروم به دلیل تشکیل لایه‌های با ترکیب شیمیایی ناهمگن، از پایداری و عملکرد کمتری در شرایط سایش برخوردارند.



شکل ۴- نمودار ضریب اصطکاک بر حسب مسافت سایش برای نمونه‌های پوشش داده شده در دمای ۱۰۰۰ °C و زمان ۹ ساعت.

نمونه 60% Nb، لایه‌ای یکپارچه و متراکم با ضخامت ۳۴/۲۶ میکرومتر تشکیل داد که ضریب اصطکاک آن ۰/۳۵-۰/۴ بوده و بهترین عملکرد سایشی را نشان داد.

نمونه 40%Nb - 20%Cr ساختار لایه‌ای شامل یک لایه داخلی ۶ میکرومتر و لایه بیرونی ۲۵ میکرومتر ایجاد کرد و ضریب اصطکاک آن ۰/۴۵-۰/۵ بود.



نمونه 30%Nb – 30%Cr، پوششی ناپیوسته و متخلخل با ضخامت حداکثر ۱۵ میکرومتر تشکیل داد که ضریب اصطکاک آن ۰/۰۵۵-۰/۰۶ بوده و عملکرد سایشی پایینی داشت.

نتایج نشان می‌دهد که افزایش درصد نایوبیم منجر به تشکیل پوشش یکنواخت، ضخیم و پایدار با عملکرد سایشی بهینه شده، در حالی که افزایش کروم باعث تشکیل پوشش‌های لایه‌ای و ناپیوسته می‌شود، بنابراین کنترل دقیق نسبت Nb/Cr برای دستیابی به خواص مطلوب حیاتی است.

## ۴- مراجع

- ۱- محمدرضا نجاری سعادت آبادی، سید عبدالکریم سجادی، رضا ابراهیمی، امید گنجی، «تشکیل کاربید کروم روی فولاد ابزار ۱۵۴۵ با استفاده از فرایند نفوذ واکنشی حرارتی (TRD) در شرایط مختلف و بررسی مشخصات آن»، دهمین کنفرانس بین‌المللی مهندسی مواد و متالورژی ایران، آبان ماه ۱۴۰۰.
- 2- C. Cosenza, L. Fratini, A. Pasta, F. Micari, “Damage and fracture study of cold extrusion dies”, Engineering Fracture Mechanics, May 2004, 1021–1033.
- 3- Eric J. Mittemeijer and Marcel A. J. Somers, “Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance”, Metals and Surface Engineering, 2015, 62. 792.
- 4- M. Geiger and B. Falk, “Prediction of service life and failure probability of cold forging tools”, CIRP Annal, 2001, 173–176.
- 5- Ali. Günen and Hasan. Hüseyin Açıkgoz, “Niobium Carbide Coatings Grown on Cold Work Tool Steel AISI D3 by Thermomechanical Processing”, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2023, Vol. 59, No. 4, pp. 648–670.
- 6- M. Azizi and M. Soltanieh, “FORMATION OF NIOBIUM CARBIDE COATING ON AISI L2 STEEL USING THERMO-REACTIVE DIFFUSION (TRD) TECHNIQUE”, February 2010, Vol. 23, No. 1, pp. 77-85.
- 7- Husen. Haekal, “The Effect of the Holding Time on the Formation of Niobium-Vanadium Carbide Coating onto AISI 420 by Thermo-Reactive Diffusion Process”, JURNAL TEKNIK ITS, 2020, Vol. 9, No. 2, pp. 2337-3539.
- 8- U. Sen, S.S. Pazarlioglu, S. Sen, “Niobium boride coating on AISI M2 steel by boro-niobizing treatment”, Materials Letters, June 2008, 2444-2446.
- 9- M. Miyake, Y. Hirooka, R. Imoto, T. Sano, “Chemical vapor deposition of niobium on graphite”, Thin Solid Films, November 1979, 303-308.
- 10- K. Zhang, M. Wen, G. Cheng, X. Li, Q.N. Meng, J.S. Lian, “Reactive magnetron sputtering deposition and characterization of niobium carbide films”, Vacuum, January 2014, 233-241.
- 11- Y. Cao, H. Ren, C. Hu, Q. Meng, Q. Liu, “In-situ formation behavior of NbC reinforced Fe-based laser cladding coatings”, Materials Letters, May 2015, 61-63.
- 12- X. Cai, Y. Xu, L. Zhong, N. Zhao, Y. Yan, “Kinetics of niobium carbide reinforced composite coating produced in situ”, Vacuum, September 2015, 239-244.
- 13- X.S. Fan, Z.G. Yang, C. Zhang, Y.D. Zhang, H.Q. Che, “Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique”, Surface and Coatings Technology, October 2010, 641-646.
- 14- Reza. Soltani and Mahmoud. Heydarzadeh Sohi, “Evaluation of niobium carbide coatings produced on AISI L2 steel via thermo-reactive diffusion technique”, Vacuum, December 2017, 44-51.
- 15- Ugur. Sen, “Kinetics of niobium carbide coating produced on AISI 1040 steel by thermo-reactive deposition technique”, Materials Chemistry and Physics, July 2004, 189–194.
- 16- T. Arai, H. Fujita, Y. Sugimoto, Y. Ohta, “Diffusion carbide coatings formed in molten borax systems”, Journal of Materials Engineering, June 1987, 183-189.
- 17- C.K.N. Oliveira, C.L. Benassi, L.C. Casteletti, “Evaluation of hard coatings obtained on AISI D2 steel by thermo-reactive deposition treatment”, Surface and Coatings Technology, October 2006, 1880-1885.
- 18- Peter C. King and Ray W. Reynoldson, “Cr (N, C) diffusion coating formation on pre-nitrocarburised H13 tool steel”, Surface and Coatings Technology, February 2004, 18–26.



- 19- N. Zhao, Y. Xu, X. Huang, L. Zhong, J. Lu, “Microstructure and wear properties of niobium carbide particulates gradient-distribution composite layer fabricated in situ”, *Ceramics International*, December 2016, 18507-18515.
- 20- N. Zhao, Y. Xu, Y. Fu, “Mechanical properties of one-step in situ synthesized NbC-Fe composite coating”, *Surface Coatings Technology*, January 2017, 1105-1110.
- 21- F.E. Castillejo, J.J. Olaya, J.M. Arroyo-Osorio, “Nb-Cr complex carbide coatings on AISI D2 steel produced by the TRD process”, *Journal of Brazilian Society of Mechanical Sciences Engineering*, March 2014, 87-92.
- 22- F.E. Castillejo, D.M. Marulanda, J.J. Olaya, J.E. Alfonso, “Wear and corrosion resistance of niobium-chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD”, *Surface Coatings Technology*, September 2014, 104-111.
- 23- O. Ganji, S.A. Sajjadi, Z.G. Yang, M. Mirjalili, M.R. Najari, “On the formation and properties of chromium carbide and vanadium carbide coatings produced on W1 tool steel through thermal reactive diffusion (TRD)”, *Ceramics International*, November 2020, 25320–25329.
- 24- Jin. Zhang, Shuai. Li, “Effect of process parameters on microstructure and wear resistance of niobium carbide coatings produced by pack cementation”, *Materials Research Express*, 2019, 096432.
- 25- Frederico A.P. Fernandes, Juno Gallego, “Wear and corrosion of niobium carbide coated AISI 52100 bearing steel”, *Surface & Coatings Technology*, October 2015, 112-117.
- 26- FE. Castillejo, DM. Marulanda, JJ. Olaya, “Production and characterization of niobium carbide coatings produced on tool steels by thermoreactive deposition/diffusion”, 2014.
- 27- N. Fillot, I. Iordanoff, Y. Berthier, “Wear modeling and the third body concept”, *Wear*, March 2007, 949-957.



# Machine Learning-Based Prediction of Drug Release from Dendrimer Nanocarriers

Sanay Shamsizadeh Maleki<sup>1</sup>, Sepideh Amjad-Iranagh<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> BSc Graduate, Materials and Metallurgical Engineering Department, Amirkabir University of Technology

<sup>2</sup> Assistant professor, Materials and Metallurgical Engineering Department, Amirkabir University of Technology

\*Amjad\_i\_s@aut.ac.ir

**Abstract-** A Machine Learning-based framework was developed to predict time-conditioned drug release from PAMAM-drug conjugates using 105 in-vitro profiles (24 conjugates; 1,101 observations). A suite of regressors with cross-validated, sample-weighted training identified XGBoost as the best performer ( $R^2 = 0.912$ ; RMSE = 9.61; normalized RMSE = 9.61%). Representative kinetics were reproduced, including Oxaliplatin at pH 7.4 ( $R^2 = 0.889$ ; RMSE = 6.38; MAE = 5.26) and Methotrexate ( $R^2 = 0.962$ ; RMSE = 6.07; MAE = 4.83). Grouped permutation and SHAP analyses ranked time, drug/polymer mole ratio, drug content, and pH as dominant drivers. The framework supports data-centric, rapid design of dendrimer-based delivery systems.

**Keywords** – Dendrimer-drug conjugates, Drug release prediction, Machine learning algorithms, Nanocarrier-based drug delivery

## I. INTRODUCTION

Drug delivery systems (DDSs) overcome the major limitations of conventional drug administration, such as poor bioavailability, rapid clearance, and lack of targeting. They enhance drug solubility, stability, and pharmacokinetic behavior, thereby maintaining therapeutic concentrations at the target site and improving overall efficacy [1]. Among various approaches, nanocarriers have gained particular attention due to their ability to provide targeted, efficient, and less toxic drug delivery. Their high surface area and tunable surface chemistry enable improved solubility, transport, and reduced systemic degradation [2,3].

Dendrimers represent a distinct class of nanoscale, branched polymers (1–100 nm) that offer unique advantages such as high drug loading capacity, controlled release, and structural precision [4,5]. Their well-defined core-shell architecture allows both encapsulation and covalent conjugation of drugs, while surface groups can be engineered to adjust solubility and biocompatibility. Among them, poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers, first synthesized by Tomalia in the 1980s, are the most widely studied due to their biodegradable alkyl-diamine cores and tunable generations [6,7]. PAMAM dendrimers exhibit pH-responsive conformational behavior affecting drug loading and release, with faster release under acidic conditions. Various drug incorporation strategies such as encapsulation, surface complexation, and covalent attachment, enable precise control of therapeutic performance [5,8]. For instance, Zhang et al. demonstrated pH-sensitive,

folic acid-modified PAMAM-DOX conjugates that achieved targeted cancer therapy through selective accumulation in tumor cells [9].

Despite advances in formulation, predicting drug release from DDSs remains challenging, as biological absorption, distribution, metabolism, and excretion processes are highly complex [1,10]. Traditional analytical and numerical models often rely on simplifying assumptions, limiting their predictive accuracy. In recent years, machine learning (ML) has emerged as a powerful data-driven approach that enables accurate and flexible modeling of drug release without dependence on idealized physical assumptions [11]. ML and deep learning algorithms can efficiently process multidimensional datasets, optimizing DDSs for improved therapeutic outcomes. Bannigan et al. applied eleven ML models including linear regression, decision trees, and neural networks, to predict drug release from polymeric systems, demonstrating the potential of ML-driven design to accelerate formulation development [10].

The present study develops an ML-based multivariate modeling framework to predict the drug-release profiles of PAMAM dendrimer-drug conjugates under physiologically relevant conditions. This approach aims to replace empirical trial and error with data-centric prediction, offering a faster, more economical, and patient-tailored pathway for designing advanced dendrimer-based drug delivery systems.

## II. MATERIALS AND METHODS

We compiled drug-release profiles exclusively for PAMAM-drug conjugates from published studies. Features with direct mechanistic relevance to dendrimer-mediated release were retained; entries involving additional mechanisms (e.g., cleavable linkers or externally triggered stimuli) were excluded. The final dataset comprises 105 profiles across 24 conjugates (1,101 time-release observations). When raw tables were unavailable, curves were digitized in OriginPro (version 10.10.178; OriginLab, 2024). All records derive from in-vitro release experiments. Each conjugate received a quality flag indicating calculated (vs. reported) fields; flags informed sample weights for training while calculated entries were retained to preserve coverage.

### 2.2 Data Preprocessing

A type-specific pipeline separated four categorical variables (Dendrimer Generation, End groups, Drug-gp, Conjugate) from nine numerical features (PEG (%), Surface NH<sub>2</sub>, Surface OH, Dendrimer MW (g/mol), Conjugate MW (g/mol), Drug T<sub>m</sub> (°C), Drug/Polymer mole ratio, Drug content (% w/w), and pH). Missing values were imputed using median (numeric) and most-frequent (categorical) strategies within each training fold. Numerical features were standardized (zero mean, unit variance); categorical variables were one-hot encoded with `handle_unknown='ignore'` to ensure robustness to unseen categories.

### 2.3 Feature Engineering

Thirteen inputs quantified molecular and experimental factors. Cumulative release percentage at each time point served as the regression target, while time (hours) was included among the input features to enable time-conditioned modeling and interaction analyses. Dendrimer descriptors (generation, End groups, Surface NH<sub>2</sub>/OH, Dendrimer-MW), drug descriptors (molecular weight, Drug T<sub>m</sub> (°C)), and environment (pH) were used. Additionally, a composite categorical feature (Gen×End; dendrimer generation × end-group) was created to capture potential interaction effects between dendrimer generation and surface termination. Temperature was excluded as non-informative (all profiles at 37 °C). Dendrimer generation [12] and pH [5] were retained due to their reported influence on structure/conformation and drug-dendrimer interactions.



(normalization/standardization) was applied per model requirement.

### 2.4 Data Splitting and Validation

Data (1,101 points) were evaluated with 5-fold cross-validation (shuffled, fixed seed) to obtain out-of-fold (OOF) predictions. The preprocessing pipeline (imputation, standardization, and one-hot with `handle_unknown='ignore'`) was fit on each training fold only and applied to its validation fold to prevent leakage. OOF results were aggregated for unbiased performance estimates and model selection, and feature distributions were checked for consistency across folds.

### 2.5 Model Development

We evaluated linear baselines (Linear Regression, Lasso, Partial Least Squares), SVR (RBF), k-Nearest Neighbors, Decision Tree and Random Forest, gradient-boosting models (XGBoost/LightGBM with fixed `learning_rate`, `max_depth` and `n_estimators`) [13], a compact MLP, and NGBost [14]. All preprocessing was fit within training folds to prevent leakage. Out-of-fold (OOF) predictions were retained across CV for unbiased metrics and downstream analyses [15,16]. Implementation used NumPy/Pandas and scikit-learn; plotting used Matplotlib/Seaborn.

### 2.6 Metrics

Performance was assessed with R<sup>2</sup>, RMSE, and MAE on 5-fold OOF predictions (mean ± SD). RMSE was also reported as Normalized RMSE.

### 2.7 Model Interpretation (brief methods)

We computed sample-weighted metrics (including weighted R<sup>2</sup>) using curation-derived sample weights. For feature attribution, we used grouped permutation importance under cross-validation (mean  $\Delta R^2$  over 20 repeats per fold, then aggregated), excluding `quality_flag` from plots. We applied a robust SHAP workflow on the transformed feature space: prefer `TreeExplainer(est)`; otherwise `shap.Explainer(est, X_sub)`; otherwise a LightGBM surrogate for Tree SHAP. SHAP values were grouped back to original features by summing absolute contributions over one-hot columns. For exploratory structure, we computed (i) numeric-only Spearman correlation with significance stars and (ii) mixed-type associations (Spearman, bias-corrected Cramér's V, and  $\eta$ ), both with hierarchical clustering. Figures and detailed interpretations are presented in Results/Discussion.

## III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION

### 3.1 Overall Model Performance and Best Model Selection

Table 1 summarizes cross-validation performance for all models using R<sup>2</sup>, RMSE, and MAE. The Extreme Gradient Boosting (XGB) model achieved the highest average accuracy with R<sup>2</sup> = 0.912, RMSE = 9.61, corresponding to a normalized RMSE of 9.61%. “Mean” denotes the average across folds and “Std” reflects variability between folds. XGB combined high accuracy with low variability (R<sup>2</sup> Std =

0.0145), indicating stable generalization. Neural Network (NN) ranked second (R<sup>2</sup> ≈ 0.907; RMSE ≈ 9.79), followed by LGBM (R<sup>2</sup> ≈ 0.868; RMSE ≈ 11.81). Simpler baselines (MLR, Lasso, PLS) and SVR/k-NN exhibited lower R<sup>2</sup> and higher errors, consistent with reduced robustness.

TABLE I: CROSS-VALIDATION PERFORMANCE OF DIFFERENT MODELS (MEAN ACROSS FOLDS; STD = STANDARD DEVIATION).



Model	R <sup>2</sup> (Mean)	R <sup>2</sup> (Std)	RMSE (Mean)	RMSE (Std)	MAE (Mean)	MAE (Std)
XGB	0.912	0.015	9.614	0.599	6.923	0.376
NN	0.907	0.026	9.794	1.317	6.154	0.551
LGBM	0.868	0.004	11.811	0.251	8.648	0.257
RF	0.835	0.009	13.209	0.460	10.065	0.433
NGB	0.831	0.012	13.358	0.387	10.059	0.328
k-NN	0.702	0.050	17.684	1.408	12.124	0.975
DT	0.555	0.042	21.642	0.840	16.376	0.771
Lasso	0.444	0.050	24.189	1.014	18.857	1.165
MLR	0.441	0.049	24.271	1.043	18.925	1.153
PLS	0.428	0.052	24.539	0.932	19.064	0.900
SVR	0.212	0.051	28.853	1.499	24.421	1.246

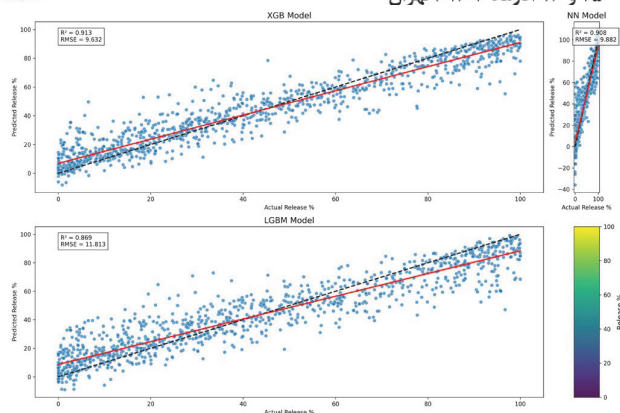


Fig. 1: Predicted vs. actual (top models)

### 3.2 Detailed Evaluation of the Best Model

Fig 1 contrasts predicted and measured release percentages for XGB (and reference models). XGB aligns closely with the identity line across the response range; the regression fit (red) overlaps the  $y = x$  dashed line, indicating minimal systematic bias. NN shows slightly higher dispersion at low release values, while LGBM exhibits broader scatter consistent with its lower  $R^2$  and higher RMSE.

The out-of-fold residuals were approximately centered around zero with no pronounced skew or heavy tails, suggesting predominantly random errors and supporting the reliability of the XGB predictions. Together with the even spread in the

predicted-actual plot, this indicates that XGB maintains comparable accuracy across low and high release regimes and supports reliable generalization to unseen formulations.

### 3.3 Feature Importance and Associations

To characterize drivers of prediction, we used the interpretation workflow described in Methods: SHAP on transformed features (with grouping back to original variables), SHAP interaction with time (hours), and grouped permutation importance under cross-validation ( $\Delta R^2$ , weighted).

The SHAP beeswarm plot (Fig 2) highlights time (hours), Drug/Polymer Mole Ratio, and Drug Content (% by Weight) among the most influential contributors, followed by pH, Surface OH, Conjugate MW, and Surface NH<sub>2</sub>.

Interaction with time shows the strongest interaction for time (hours) by design, with prominent interactions for Drug/Polymer Mole Ratio, Drug T<sub>m</sub> (°C), Surface OH, and Drug Content (% by Weight), indicating time-dependent modulation of their effects.

Grouped permutation importance (CV-weighted) yielded a consistent ranking when summarized as mean  $\Delta R^2$  across folds: time (hours) dominated the spectrum, with Drug Content (% by Weight), Drug/Polymer Mole Ratio, and the drug-specific indicator (Drug\_gp) forming a second tier of contributors, followed by Drug T<sub>m</sub> (°C), pH, and conjugate- and surface-related descriptors with smaller effects. High-level dendrimer descriptors such as dendrimer molecular weight, the generation–end-group composite (Gen\_End), and the end-group category showed negligible importance ( $\Delta R^2$  values essentially zero), and quality\_flag was only used to define sample weights rather than to enter the importance calculation.

These findings are consistent with the literature-based mechanistic anchors retained earlier: the relevance of dendrimer generation and architecture [12], pH-modulated interactions [5], and load-dependent effects on release

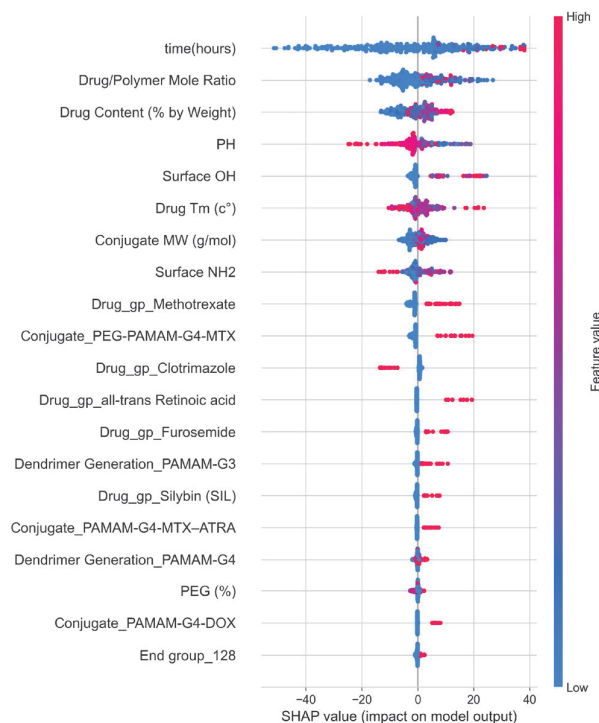


Fig. 2: SHAP beeswarm (transformed features)



behavior reported in prior studies. Spearman correlations among the numeric features showed the same organization, with a positively correlated block spanning PEG (%), conjugate molecular weight, Drug/Polymer Mole Ratio, and Surface NH<sub>2</sub>, an opposing pattern for Surface OH and its positive association with Drug T<sub>m</sub> (°C), and strong positive correlations linking Drug Content (% by Weight), pH, and time (hours). An exploratory mixed-type association map combining Spearman, bias-corrected Cramér's V, and  $\eta$  (Fig 3) extended this structure to categorical descriptors, with clustered blocks supporting coherence among load- and structure-related variables and providing a final sanity check before modeling.

### 3.4 Drug Release Profile Predictions

Representative profiles were compared against experimental curves. For Methotrexate (profiles 57–59), the fit was excellent ( $R^2 = 0.962$ , RMSE = 6.07, MAE = 4.83): profile 58 shows a burst–lag pattern (rapid initial diffusion of loosely bound drug followed by sustained release), and profile 59 displays an initial lag prior to acceleration, consistent with hydration/erosion-mediated regimes [17,18]

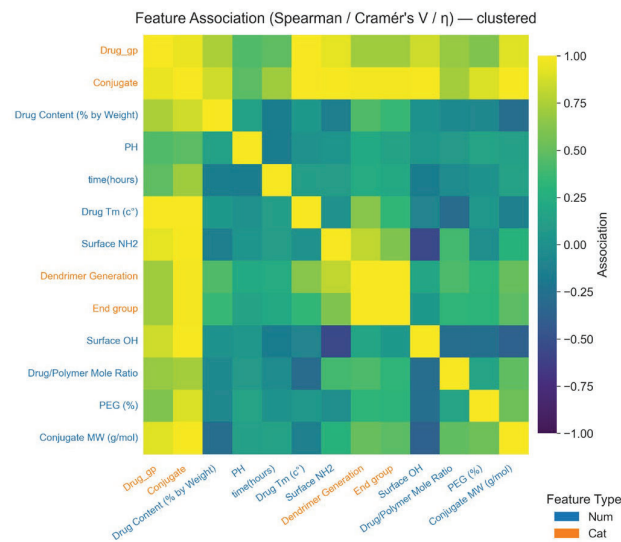


Fig. 3: Mixed-type association (Spearman/Cramér's V/ $\eta$ ) clustered

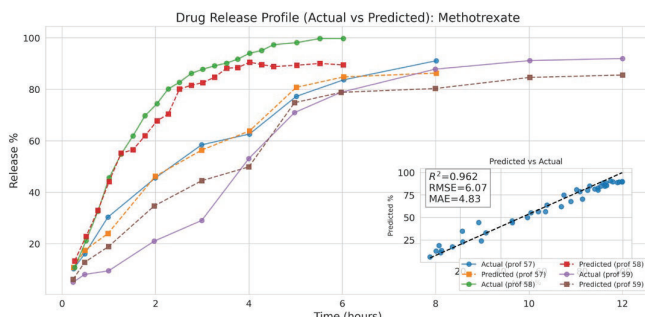


Fig. 4: Methotrexate

(Fig 4). Overall, the model reproduces both magnitudes and kinetic motifs, which is critical for anticipating behavior in untested formulations [19].

### 3.5 Error Distribution Analysis

The cumulative distribution of absolute errors across all models (Fig 5) shows XGB and NN achieve the tightest error bounds (steeper early rise), with LGBM trailing and simpler/nonlinear baselines exhibiting broader error spreads. Reporting RMSE and MAE together remains informative due to their complementary sensitivity. RMSE emphasizes larger deviations, while MAE provides a linear penalty suitable for non-Gaussian residuals [20,21].

### 3.6 Conclusion

In summary, this study developed a data-driven framework to predict drug release from PAMAM dendrimer-drug conjugates, identifying Extreme Gradient Boosting (XGB) as the best-performing model ( $R^2 = 0.912$ ; normalized RMSE = 9.6%) with stable cross-validated performance. Feature-importance and SHAP analyses revealed time, drug/polymer mole ratio, drug content, pH, and surface OH/NH<sub>2</sub> groups as the main determinants of release behavior. Together, these variables describe how structural and environmental factors control diffusion and interaction mechanisms. The proposed interpretable ML approach thus provides an efficient and reliable tool for predicting and optimizing dendrimer-based drug delivery systems, reducing experimental effort while supporting rational formulation design.

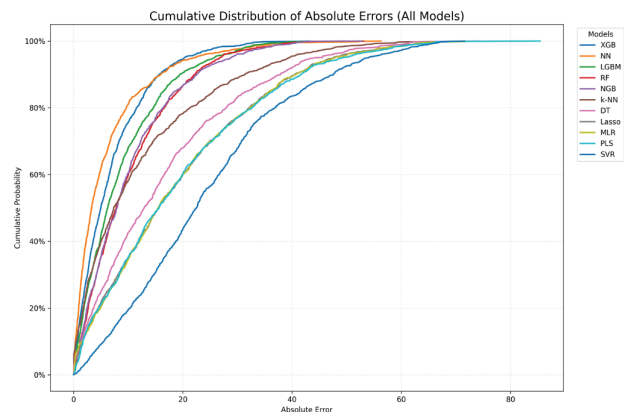


Fig. 5: Cumulative distribution of absolute errors (all models)

## REFERENCES

- [1]. I. Salahshoori et al., Journal of Molecular Liquids, 395, 123888, 2024.
- [2]. S. Z. Alshawwa et al., Pharmaceutics, 14(4), 883, April 2022.
- [3]. Y. Deng et al., Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 7, January 2020.
- [4]. J. Wang et al., Journal of Biological Engineering, 16(1), July 2022
- [5]. A. A. Dehkordi et al., Nano Trends, 9, 100094, March 2025.

# iMat<sup>2025</sup>

The 14<sup>th</sup> International Conference on  
**Metallurgy and Materials Engineering**

**16 & 17 December 2025\ Tehran**

[6]. A. Pistone et al., *Polymers*, 12(4), 754, March 2020.

[7]. J. Jeevanandam et al., *Pharmaceutics*, 15(6), 1614, May 2023.

[8]. X. Yan and Q. Chen, *Polymers*, 16(14), July 2024.

[9]. M. Zhang et al., *Pharmaceutics*, 11(2), 61, 2018.

[10]. P. Bannigan et al., *Nature Communications*, 14(1), January 2023.

[11]. Y. Sun et al., *Scientific Reports*, 15(1), February 2025.

[12]. D. Kaur et al., *Journal of Nanoparticle Research*, 18(6), June 2016.

[13]. J. H. Friedman, *The Annals of Statistics*, 29(5), October 2001.

[14]. M. O'Malley et al., *ArXiv*, abs/2106.03823, June 2021.

[15]. L. A. Yates et al., *Ecological Monographs*, 93(1), January 2023.

[16]. T. Gneiting and J. Resin, *Electronic Journal of Statistics*, 17(2), January 2023.

[17]. Y. Kim et al., *Pharmaceutics*, 13(8), 1313, August 2021.

[18]. C. Johnson et al., *International Journal of Pharmaceutics*, 681, 125822, August 2025.

[19]. J. Siepmann and F. Siepmann, *Journal of Controlled Release*, 161(2), 351–362, July 2012.

[20]. T. Chai and R. R. Draxler, *Geoscientific Model Development*, 7(3), 1247–1250, June 2014.

[21]. C. J. Willmott and K. Matsuura, *Climate Research*, 30, 79–82, 2005.



چهاردهمین کنفرانس بین‌المللی

مهندسی مواد و متالورژی ایران

۲۵ و ۲۶ آذرماه ۱۴۰۴ / تهران

## بررسی عددی و تجربی روکش کاری توسط جوشکاری SMAW آلیاژ Inconel 625 بر روی فولاد کم آلیاژ ASME SA387

### بخش اول: بررسی تاثیر تنش های پسماند

مجید حقیقی بروجنی<sup>۱</sup>، ایمان محمدی<sup>۲</sup>، علیرضا نوری<sup>۲</sup>، فردین نعمت زاده<sup>۳\*</sup>

- ۱- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندس مواد- جوشکاری دانشگاه اراک، کارشناس طراحی گروه متالورژی شرکت ماشین سازی اراک
- ۲- کارشناسان ارشد مهندس مواد، گروه متالورژی و ساخت و تجهیزات شرکت ماشین سازی اراک
- ۳- دانشیار پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی کرج

نویسنده اول و ارسال کننده: [majidhaghighi551@gmail.com](mailto:majidhaghighi551@gmail.com)

\* نویسنده مسئول: [f.nematzadeh@merc.ac.ir](mailto:f.nematzadeh@merc.ac.ir)

### چکیده

تنش پسماند جوش یکی از مسائل مهم در زمینه ایمنی و اطمینان، عملکرد خستگی و مقاومت در برابر خوردگی تنش، در سازه های حساس مثل مخازن تحت فشار، تجهیزات نفت و گاز و شیرآلات صنعتی می باشند. به منظور جلوگیری از خوردگی، سطح داخل این تجهیزات به وسیله لایه هایی از جنس اینکونل ۶۲۵ روکش دهی می شوند. در این پژوهش صفحه فولادی SA 387 Gr.11 CL2 با جوشکاری SMAW، به صورت سه لایه روکش دهی شد. سپس این فرآیند مورد تحلیل در نرم افزار آباکوس قرار گرفت و تنش های پسماند حاصل بررسی شد. برای اعتبار سنجی نتایج شبیه سازی از روش سوراخ کاری برای تعیین تنش های پسماند استفاده شد. اندازه گیری تجربی تنش پسماند طولی (S33) ۲۶۳ MPa و در شبیه سازی حدود ۲۸۸ MPa به دست آمد که با درصد تطابق حدود ۹۱٪ نتیجه شبیه سازی اعتبار سنجی شد. نتایج حاکی از آن است که روکش دهی باعث ایجاد بیشترین تنش های کششی در لایه روکش و مقدار نزدیک به تنش تسلیم لایه روکش و تنش های فشاری در فلز پایه نزدیک لایه روکش شد. همچنین اختلاف زیاد ضریب انبساط حرارتی فاز آستنیت روکش با صفحه فولادی فریتی تنش های کششی شدیدی (S22) در مرز صفحه فولادی و روکش که ناشی از انقباض لایه روکش بعد از جوشکاری ایجاد شد.

کلمات کلیدی: شبیه سازی، اینکونل ۶۲۵، روکش کاری، تنش پسماند.

## ۱- مقدمه

خوردگی شدید تجهیزات در محیط‌های خورنده ای مثل گازهای شیرین و ترش از اصلی‌ترین معضلات اصلی صنایع نفت و گاز می‌باشد. برای کاهش سرعت خوردگی یا باید از مواد مقاوم گران قیمت استفاده کرد و یا با استفاده از پوشش‌های مناسب بر روی قطعات از تخریب زود هنگام آن‌ها جلوگیری نمود [۱]. یکی از این نوع پوشش‌ها روکش‌دهی از جنس آلیاژ پایه نیکل ۶۲۵ به وسیله جوشکاری است. آلیاژ پایه نیکل، اینکونل ۶۲۵ به دلیل دارا بودن مقادیر قابل توجهی از عناصری چون کروم، مولیبدن و نیوبوم در ترکیب خود علاوه بر این که برای چنین محیط‌هایی مناسب است، به دلیل مقاومت مکانیکی در اتاق و دمای بالا (بالای  $۸۱۵^{\circ}\text{C}$ ) در صنایع پتروشیمی، هسته ای و هوا فضا نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۲ و ۳].

یکی از مسائل مهم و حیاتی، وجود تنش‌های پسماند ناشی از روکش‌دهی می‌باشد. بنابراین، ارزیابی دقیق توزیع تنش پسماند در مراحل ساخت و سرویس برای اطمینان از یکپارچگی ساختاری مخازن تحت فشار بزرگ اهمیت زیادی دارد. به منظور تعدیل این تنش‌ها از عملیات حرارتی بعد از جوشکاری استفاده می‌شود گرچه که مشخص نیست تنش‌های پسماند چقدر کاهش می‌یابد [۴]. تحقیقات مختلفی به صورت عددی و تجربی در ارزیابی تنش‌های پسماند روکش‌دهی انجام شده است.

ون چون جیانگ و همکاران [۵] در مورد توزیع تنش پسماند در جوشکاری ترمیمی و روکش کاری نواری فولاد زنگ نزن ۳۰۹ و ۳۱۶L بر روی فولاد مخزن تحت فشار SA 387 Gr11 CL2 و عملیات حرارتی پس از جوشکاری پرداختند. نتایج حاکی از آن است که تنش‌های پسماند پس از جوشکاری با روکش نواری در امتداد جهت ضخامت، توزیع کشش-فشرده سازی-کششی را نشان می‌دهد. همچنین عملیات حرارتی پس از جوشکاری اثر حذف کمی بر تنش پسماند کششی روی لایه روکش فلزی دارد و حتی توزیع تنش ناپویستگی را در سطح مشترک بین فلز روکش دار و فلز پایه به شدت تضعیف می‌کند. پس از جوشکاری تعمیری، تنش‌های پسماند کششی مضر موضعی در ناحیه تعمیر شده ایجاد شد.

معصومی و همکاران [۶] به بررسی عددی و تجربی تأثیر تعداد لایه‌ها بر تنش‌های پسماند در فرآیند روکش‌دهی پرداختند. در این پژوهش یک صفحه فولادی از جنس فولاد کم کربن A516 گرید ۷۰ به وسیله روش جوشکاری الکتروود دستی، روکش‌دهی و سپس این فرآیند شبیه سازی شد. به منظور صحت‌گذاری بر نتایج، از روش سوراخکاری برای تعیین تنش‌های پسماند استفاده شده است. نتایج حاکی از آن است که بیشترین مقدار تنش‌های پسماند در قسمت روکش، به صورت کششی و در حد تنش تسلیم لایه روکش و فلز پایه است. همچنین با افزایش تعداد لایه در راستای ضخامت لایه روکش و صفحه فولادی، تنش‌های پسماند کاهش می‌یابند. این در حالی است که در سطح لایه روکش تنش‌ها تغییرات ناچیزی دارند و روی صفحه فولادی در مرز بین لایه روکش و صفحه، تنش‌های پسماند با افزایش تعداد لایه‌ها افزایش می‌یابند.

جوادی و همکاران [۷] به بررسی اندازه‌گیری تنش‌های پسماند ناشی از عملیات متوالی جوش و روکش‌کاری شامل ماده زیرلایه 2.25Cr-1Mo پرداختند. هدف این مطالعه ارائه تحلیلی در مورد تکمیل تنش‌های پسماند در هر مرحله از عملیات جوشکاری است. ارزیابی بر روی ماکت‌های جوش در مقیاس آزمایشگاهی با استفاده از روش کانتور برای اندازه‌گیری تنش پسماند و سوراخ کاری مرکزی انجام شده است. مشخص شد که هم باترینگ و هم روکش کاری، تنش‌های پسماند کششی نزدیک به تنش تسلیم ایجاد می‌کنند، اما این تنش‌ها پس از عملیات حرارتی پس از جوشکاری با موفقیت از بین می‌روند.

پروهیت و بالیگار [۸] با بررسی تنش‌های پسماند حاصل از روکش‌دهی فولاد فریتی به وسیله فولاد زنگ نزن آستنیتی از طریق روش اجزا محدود تأثیر ضخامت روکش را بر تنش‌های پسماند بررسی کردند. نتایج نشان داد که هرچه ضخامت لایه روکش افزایش پیدا کند، تنش‌های پسماند، نیز افزایش پیدا می‌کند. همچنین تأثیر جنس‌های مختلف برای لایه روکش را بررسی کردند و نشان دادند هرچه ضریب انبساط حرارتی لایه روکش بالاتر باشد، تنش‌های پسماند بالاتری ایجاد می‌شود.

## ۲- روش پژوهش

در پژوهش حاضر که در شرکت ماشین سازی اراک انجام شد، با استفاده از فرآیند جوشکاری SMAW روکش کاری با استفاده از الکتروود اینکونل ۶۲۵ بر روی سطح صفحه ی فولادی SA 387 Gr11 CL2 ایجاد شد و بررسی نتایج تنش پسماند و تحلیل به روش المان عددی با استفاده از نرم افزار آباکوس انجام شد. این فولاد که در ساخت تجهیزات سرچاهی، صنایع نفت و گاز و ساخت مخازن تحت فشار کاربرد گسترده ای دارد، با ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی طبق جدول ۱ و ۲ انتخاب شد. ابعاد تست پلیت مطابق استاندارد ASME BPVC Sec IX (QW-214.2)، شکل (QW-462.5(e) و جدول (QW-453) (150L×150W×35 t mm)، قبل از انجام جوشکاری به دلیل عدم اطلاع از تاریخچه قطعه، عملیات تنش زدایی شد. برای آماده سازی قطعه ابتدا ناحیه مورد جوشکاری توسط عملیات سنگ زنی آماده شد و طبق استاندارد ASME BPVC Sec IX، صفحه فولادی به میزان ۱۲۰ °C (P num= 4) پیش گرم شد. جهت روکش کاری از الکتروود با قطر ۴ mm (ENiCrMo3) به ضخامت حدود ۸ و ۲۴ پاس جوشکاری با ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی ارائه شده در جداول ۱ و ۲ استفاده شد. برای اندازه گیری لحظه ای و برخط دما سه ترموکوپل تیپ K به فاصله ۷ mm از هم از حوضچه جوش جانمایی شدند. همچنین میزان اعوجاج قطعه با کولیس اندازه گیری شد. به دلیل رنج گسترده آمپر فرآیند جوشکاری و بهینه کردن میزان رقت، ابتدا روی چند نمونه دیگر با قطبیت متفاوت و آمپر متفاوت و تعداد لایه متفاوت جوشکاری انجام شد که در نهایت قطبیت منفی سه لایه با آمپراژ ۱۲۰-۱۱۰ آمپر به دست آمد و جوشکاری طبق جدول ۳ انجام شد. بعد از اتمام جوشکاری، برای اطمینان از سلامت جوش تست های NDT روی قطعه انجام و تست تنش پسماند به روش سوراخ کاری (Hole Drilling) در مرکز عالی جوش و آزمون‌های غیر مخرب دانشگاه تهران انجام شد. در نهایت طبق الزام استاندارد قطعه تحت عملیات حرارتی پس از جوشکاری (PWHT) قرار گرفت.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی متریکال پایه و روکش جوشکاری (بر حسب درصد وزنی)

Material	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Al	Nb	S	P	Fe
BM	0.15	0.57	0.51	1.27	0.04	0.51	≤ 0.03	0.002	≤ 0.001	≤ 0.005	≥ 60.0
IN 625	0.025	0.4	0.7	22.0	≥ 60.0	9.0	≤ 0.4	3.3			0.5

جدول ۲- خواص مکانیکی متریکال پایه و روکش جوشکاری

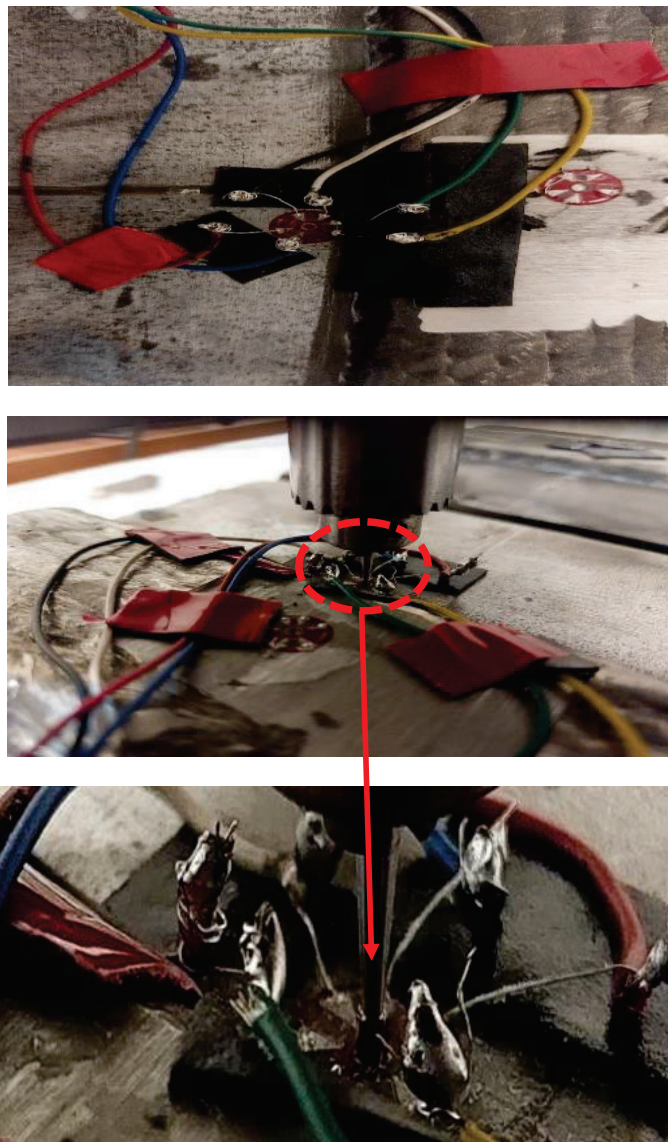
Material	Temperature	Yield strength	Tensile strength	Elastic Modulus	Poisson's Ratio
BM	25°C	418 MPa	585 MPa	210 GPa	0.289
IN 625	25 °C	375 MPa	1440 MPa	197 GPa	0.278

جدول ۳- مشخصات جوشکاری انجام شده

شماره لایه	آمپر	قطبیت	ولتاژ	سرعت mm/s	دمای پیش گرم °C	دمای بین پاسی °C	ابعاد خط جوش mm	دمای بیشینه °C
۱	۱۲۰-۱۱۰	DCEN	۳۰-۴۰	۳/۴-۷/۷	۱۲۰	-	۱۵*۸*۳	۵۶۷
۲	۱۲۰-۱۱۰	DCEN	۳۰-۴۰	۳/۴-۷/۷	-	۱۸۰	۱۵*۸*۳	۵۰۵
۳	۱۲۰-۱۱۰	DCEN	۳۰-۴۰	۳/۴-۷/۷	-	۱۹۰	۱۵*۸*۳	۵۰۰

## ۱-۲- اندازه‌گیری عملی تنش پسماند

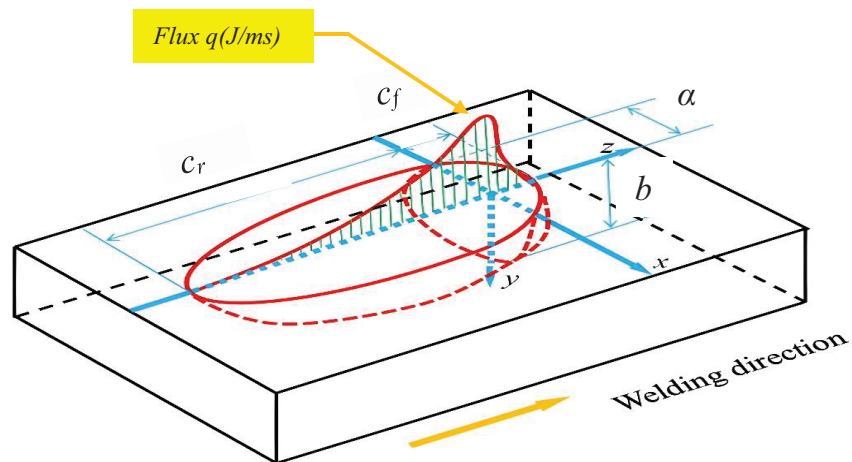
روش مورد استفاده برای اندازه‌گیری تنش پسماند روش کرنش سنجی سوراخ می‌باشد. این روش متعلق به گروه تکنیک‌های آزادسازی تنش می‌باشد. در این روش حجمی از ماده به شکل استوانه توسط مته مخصوصی برداشته شده و کرنش‌های ایجاد شده توسط کرنش‌سنج‌هایی که در سطح نمونه مورد تست در اطراف سوراخ نصب شده، اندازه‌گیری شدند. با داشتن مقادیر این کرنش‌ها تنش‌های پسماند از روابط محاسبه شدند. برای اندازه‌گیری تنش پسماند از رزت‌های نوع A استفاده شد. برای نصب رزت، رزت بر روی نمونه مورد تست چسبانده شد. موقعیت‌ها حدوداً مرکز قطعه جوش (FZ) و ناحیه متأثر از حرارت (HAZ) جهت اندازه‌گیری تنش‌ها تعیین شد. مراحل انجام عملیات طبق استاندارد ASTM E ۸۳۷ صورت گرفت.



شکل ۲- کرنش‌سنج‌های نصب‌شده بر روی نمونه و انجام عمل سوراخ‌کاری

## ۲-۲- مدل سازی اجزای محدود [۹]:

در این پژوهش به منظور مدل سازی اجزا محدود ، تحلیل غیرمستقیم حرارتی- مکانیکی استفاده شد. به این منظور ابتدا مدل سازی حرارتی و سپس برای تحلیل مکانیکی از نتایج مدل حرارتی به عنوان بار ورودی استفاده شد. از مدل Goldak شار حرارتی به کمک زیر برنامه DFLUX1 در محیط فرترن که در آن منبع حرارتی به صورت بیضی گون با توزیع گوسی بر روی قطعه کار اعمال می شود، استفاده شد برای مدل سازی مواد پرکننده از روش تولد و مرگ استفاده شد. آنالیز حساسیت مش انجام شد و در نهایت تعداد المان ۳۸۴۰۰ برای خط جوش به عنوان مش بهینه انتخاب شد. در تحلیل مکانیکی برای اعمال شرایط مرزی و به منظور حصول بیشترین تنش های پسماند، دو طرف قطعه خال جوش شد. خواص قطعه به صورت وابسته به دما وارد شدند.



شکل ۳- منبع حرارتی دو بیضی گون گلداک [۱۱۰].

- برای یک نقطه  $(x, y, z)$  روی بیضی گون اول در جلوی قوس جوشکاری، معادله شار حرارتی به صورت زیر بدست می آید:

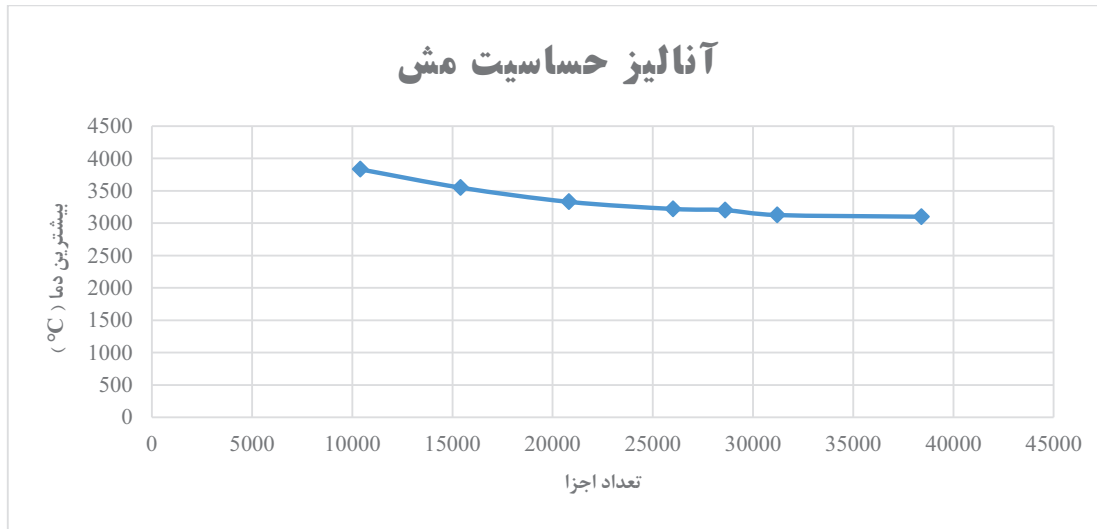
$$q(x, y, z) = \frac{6\sqrt{3}f_f Q}{abc_f \pi \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{3x^2}{a^2} - \frac{3y^2}{b^2} - \frac{3z^2}{c^2}\right)$$

و برای یک نقطه  $(x, y, z)$  روی بیضی گون اول در پشت قوس جوشکاری، معادله شار حرارتی به صورت زیر بدست می آید:

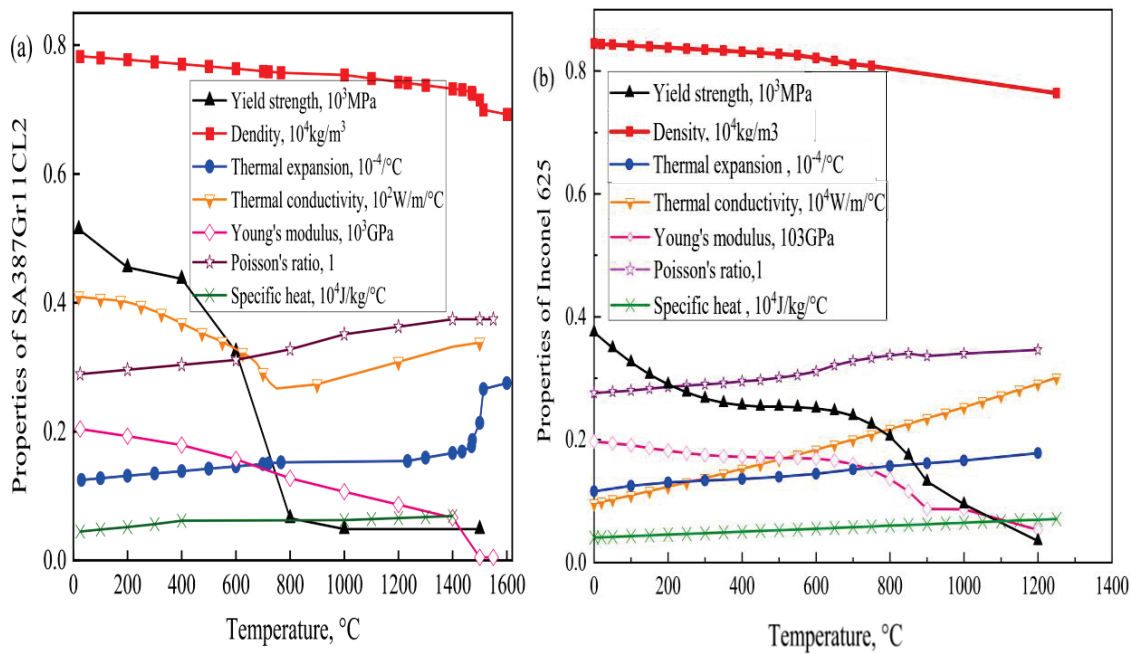
$$q(x, y, z) = \frac{6\sqrt{3}f_r Q}{abc_r \pi \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{3x^2}{a^2} - \frac{3y^2}{b^2} - \frac{3z^2}{c^2}\right)$$

که در آن ها  $a, b, c, c_f, c_r$  پارامترهای منبع حرارتی بیضی گون است.  $Q$  حرارت قوس ورودی  $f_f$  و  $f_r$  ضرایب تناسب حرارتی در مناطق پشتی و جلویی قوس است. برای ضریب انتقال حرارت وابسته به دما معادله زیر (مدل Brickstad) ارائه شده است:

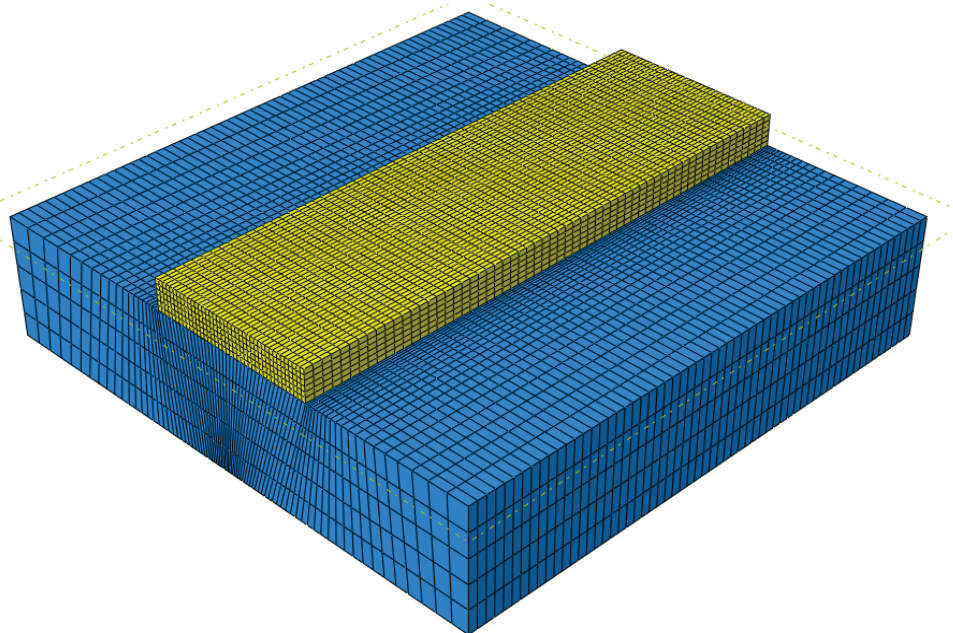
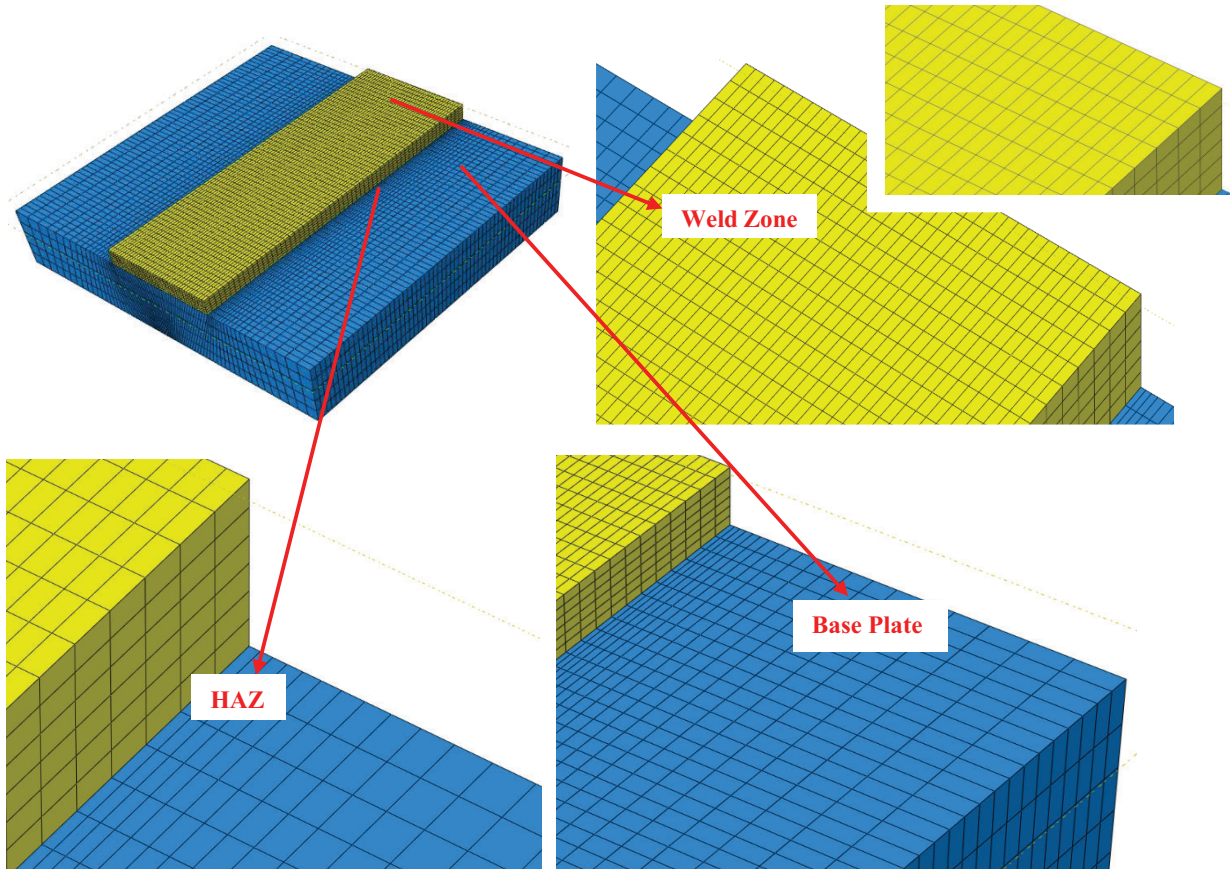
$$h = \begin{cases} 0.0668T & \left(\frac{w}{m^2}\right) & 0 < T < 500^\circ C \\ 0.231T - 82.1 & \left(\frac{w}{m^2}\right) & 500^\circ C < T \end{cases}$$



شکل ۴- نتایج آنالیز حساسیت مش



شکل ۵- خواص فیزیکی، حرارتی و مکانیکی متریال ها: a فولاد SA 387 Gr 11 [۵] و b اینکونل ۶۲۵ [۱۴ و ۱۵].



شکل ۶- نمایی از مش زنی قطعه، رنگ زرد فلز جوش اینکونل و رنگ آبی فلز پایه.

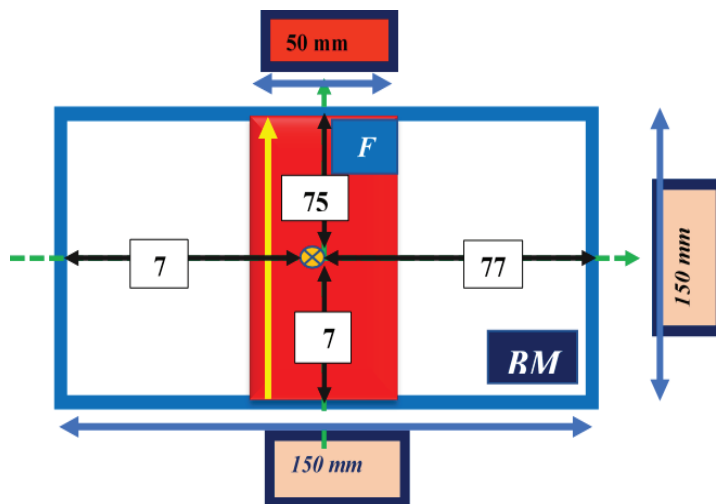
### ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- نتایج اندازه گیری تجربی تنش های پسماند:

به منظور به دست آوردن تنش های پسماند در روش کرنش سنجی سوراخ ابتدا کرنش های حاصل از سوراخ کاری به دست آمد، سپس با جای گذاری مقادیر این کرنش ها در فرمول ها مقادیر تنش های اصلی و زاویه آن ها، نسبت به محور کرنش سنج حاصل گردید. از آن جا که نیاز به دانستن تنش های پسماند در راستای طولی و عرضی می باشد، تنش های اصلی با استفاده از معادلات به تنش های طولی و عرضی تبدیل گردید. با توجه به شماره گذاری نقاط تعیین شده جهت اندازه گیری تنش پسماند، نتایج این تبدیلات برای تنش طولی و عرضی به ترتیب در جدول ۴ و ۵ ارائه شده است. در شکل های شماتیک ۷ و ۸ محل دقیق تست تنش پسماند مشخص شده است.

جدول ۴- نتایج تست عملی تنش پسماند در منطقه FZ

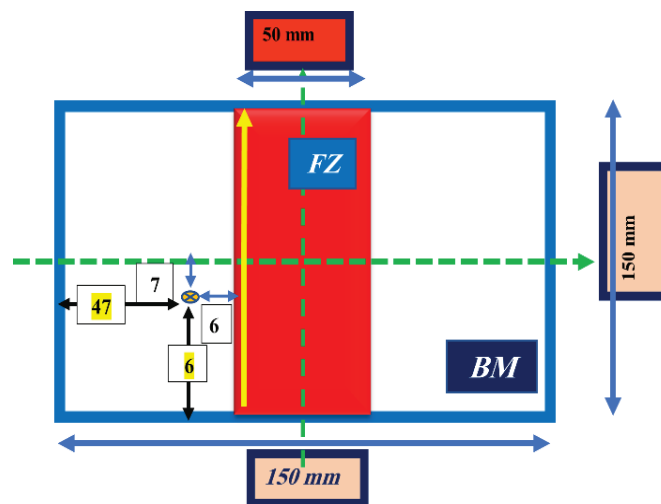
$S_x$ (MPa)	259
$S_y$ (MPa)	219
$Ta$ (MPa)	14
$S_{max}$ (MPa)	263
$S_{min}$ (MPa)	214



شکل ۷- شماتیک محل تست تنش پسماند در نقطه FZ

جدول ۵- نتایج تست عملی تنش پسماند در منطقه HAZ

$S_x$ (MPa)	63
$S_y$ (MPa)	-5
$Ta$ (MPa)	-74
$S_{max}$ (MPa)	110
$S_{min}$ (MPa)	-52

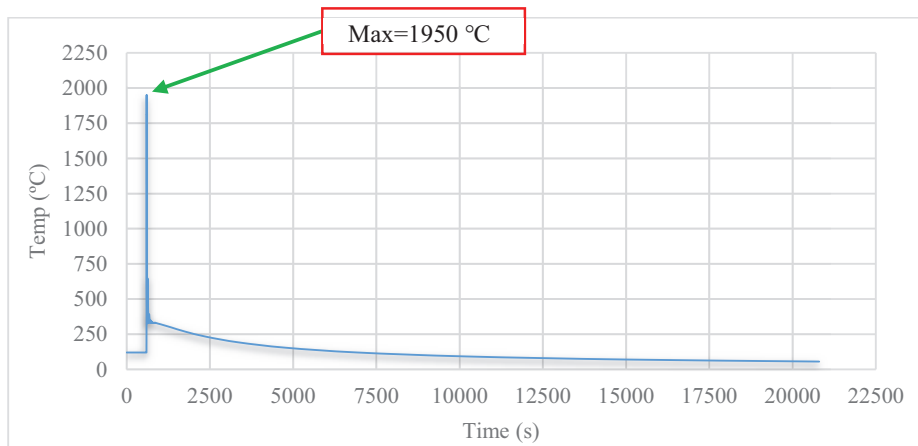


شکل ۸- شماتیک محل تست تنش پسماند در نقطه HAZ

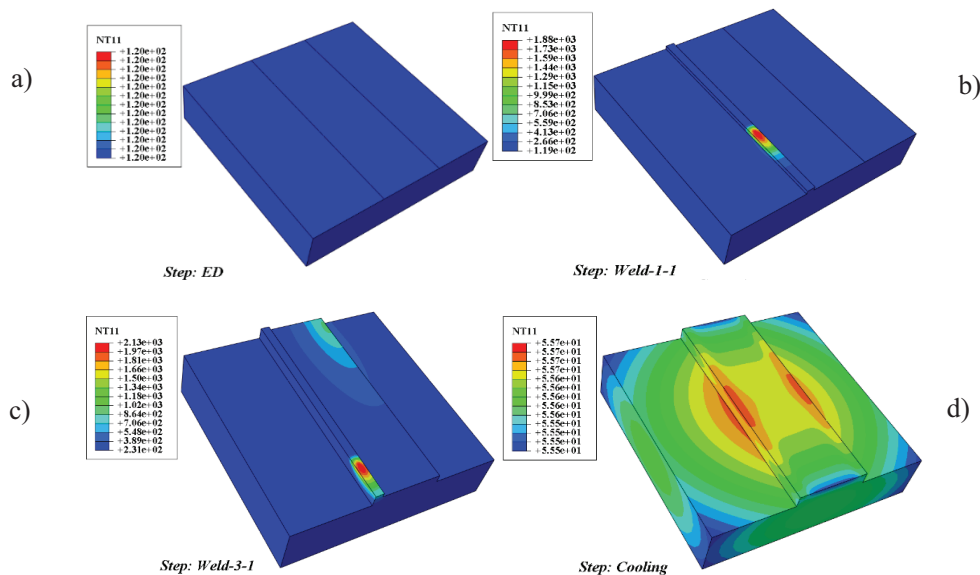
## ۲-۳ - نتایج شبیه سازی

### ۱- تحلیل حرارتی

بعد از اتمام حل حرارتی، تاریخچه دمایی (نمودار T-t) استخراج شد. همینطور روند جوشکاری و توزیع دمایی پاس های جوشکاری بررسی شد. در نرم افزار از المان های DC3D8 استفاده شد. با توجه به نتایج شبیه سازی، دمای بیشینه °C ۱۹۵۰ به دست آمد که باتوجه به دمای فرآیند جوشکاری نسبتا در رنج مناسبی قرار دارد (شکل ۹). در شکل ۱۰ به طور خلاصه مراحل جوشکاری و استپ های شبیه سازی نشان داده شده است. شکل 10-a ابتدا قطعه بدون خط جوش (استپ مرگ المان) با دمای پیشگرم °C ۱۲۰ قرار دارد. شکل 10-b عمل جوشکاری شروع شده (استپ تولد المان) و کل پاس اول ظاهر شد و در ادامه شار حرارتی از پاس اول ظاهر شده حرکت کرد. شکل 10-c جوشکاری لایه سوم شروع شد. علت افزایش دما در این پاس نسبت به لایه اول جوشکاری این است که دمای قطعه در اثر جوشکاری پاس های قبلی بالا رفته و به حدود °C ۲۱۰۰ رسید. شکل 10-d بعد از اتمام جوشکاری، قطعه در دمای محیط سرد شد (استپ خنک کاری).



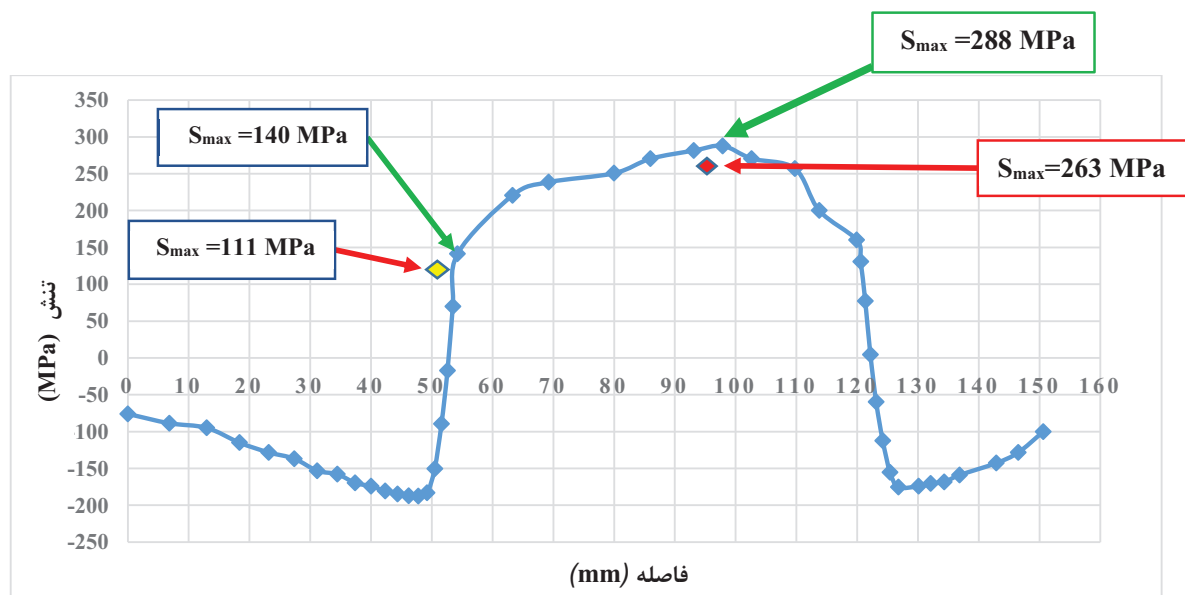
شکل ۹- نمودار تاریخچه دمایی حاصل از شبیه سازی



شکل ۱۰- نتایج تحلیل حرارتی فرآیند جوشکاری: (a) استپ مرگ المان، (b) لایه اول جوشکاری (c) لایه سوم جوشکاری (d) استپ خنک کاری

## ۲- تحلیل مکانیکی

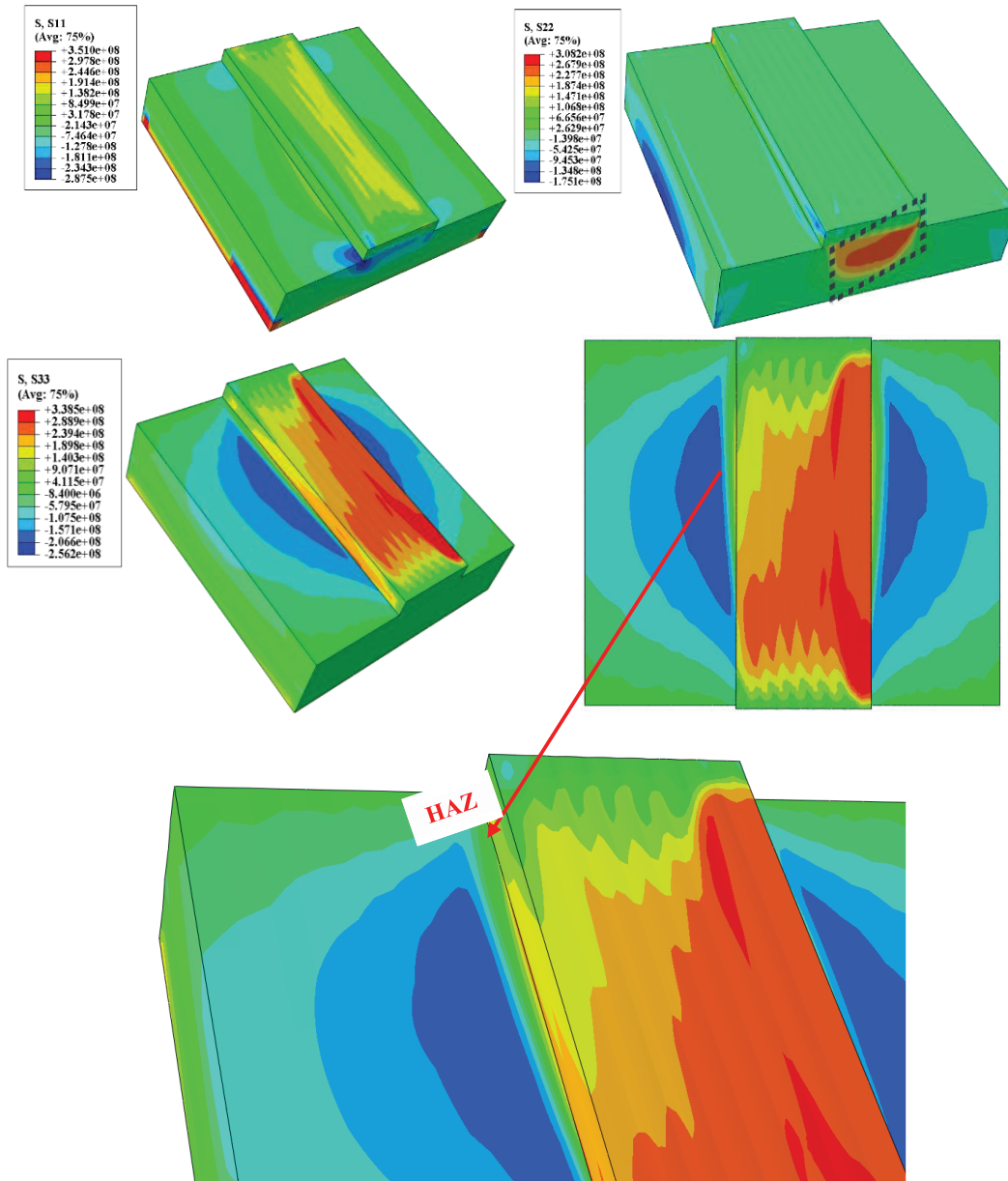
برای انجام تحلیل مکانیکی، از نتایج تحلیل حرارتی به عنوان ورودی اولیه استفاده شد. نوع المان در نرم افزار آباکوس کد C3D8 استفاده شد. نحوه مش بندی مدل مشابه تحلیل حرارتی است. شرایط مرزی مکانیکی، بر اساس شرایط جوشکاری تجربی و نزدیک به آن تعریف شد. به این ترتیب که قطعه در تمام جهات مقید شده است. در شکل ۱۱ خروجی اول تحلیل مکانیکی یعنی تنش پسماند برحسب فاصله، نمایش داده شده است. هم چنین نتایج شبیه سازی با تست عملی مقایسه شده است. در ناحیه FZ تنش پسماند بیشینه (S33) در تست عملی مقدار 263 MPa و در شبیه سازی مقدار 288 MPa حاصل شد. در ناحیه HAZ تنش پسماند بیشینه در تست عملی مقدار 111 MPa و در شبیه سازی مقدار 140 MPa حاصل شد. با بررسی نتایج حاصل از تست عملی و نتایج شبیه سازی می توان گفت نتایج شبیه سازی تا حد قابل قبولی با درصد تطابق حدود ۹۱٪ اعتبار سنجی شدند. مقادیر تنش پسماند منفی (فشاری) در ناحیه فلز پایه و مقادیر تنش پسماند مثبت در ناحیه HAZ و FZ واقع شده اند.



شکل ۱۱- مقایسه نمودار تنش پسماند حاصل از شبیه سازی و تست عملی سوراخ کاری

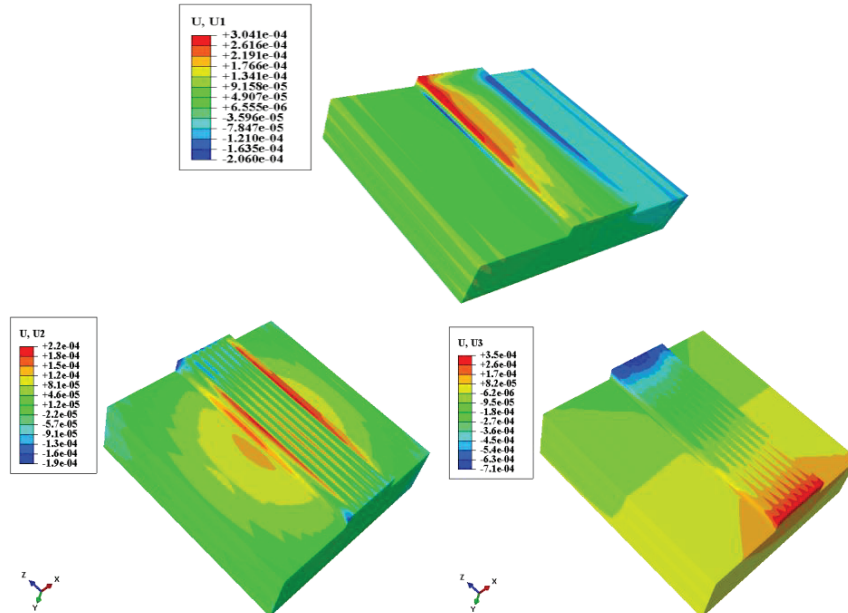
در شکل ۱۲ نحوه توزیع تنش های پسماند طولی نمایش داده شده است. وقتی جوشکاری شروع می شود، دمای ناحیه جوش بالا می رود و به خاطر ضریب انبساط حرارتی تمایل به انبساط دارد، البته در اثر این گرم شدن خواص آن به شدت افت پیدا می کند در نتیجه به جای انبساط، انقباض خواهیم داشت و این فشار از انقباض از فلز اطراف به آن وارد می شود. چون دمای کم تری دارد پس خواص مکانیکی مستحکم تری خواهد داشت. در نتیجه تنش پسماند فشاری خواهیم داشت که در شکل ۱۲ به رنگ آبی در آمده است. حال هرچه جوشکاری به آخر نزدیک می شود ابتدا خط جوش سرد و دمای قطعه کم تر می شود و خواص مکانیکی بیشتر و به خاطر دمای کم تر شدن به انبساط قطعه تمایل به انقباض دارد ولی باز هم مواجه می شود با نواحی اطراف جوش که در برابر انقباض مقاومت می کنند چون که باز هم دمای اطراف جوش از خود جوش کم تر است در نتیجه قطعه منبسط می شود و تنش پسماند کششی که در شکل ۱۲ به رنگ سبز و قرمز نمایش داده شده است. نتیجه می شود هرچه دما کم تر می شود تنش های پسماند به سمت کششی (رنگ قرمز) میل پیدا می کند و تنش های پسماند بعد از جوشکاری و خنک کاری ایجاد می شوند. البته مجموع تنش های پسماند فشاری و کششی در قطعه صفر است و گرنه قطعه از حالت تعادل خود خارج می شود.

به طور خلاصه در ناحیه FZ، تنش های پسماند کششی بالایی نزدیک به تنش تسلیم لایه روکش داریم. در ادامه ناحیه HAZ هم تنش پسماند کششی ولی مقدار کمتر(رنگ سبز) داریم. در ناحیه آخر هم یعنی ناحیه BM تنش پسماند فشاری(آبی) را خواهیم داشت. اختلاف قابل توجه در ضریب انبساط حرارتی بین لایه روکش آستنیتی و فولاد پایه فریتی، تنش های حرارتی زیادی (S22) در لایه روکش و زیرلایه ایجاد می کند که ناشی از انقباض لایه روکش بعد از جوشکاری است که در شکل ۱۲ به صورت خط چین مشخص شده است. از طرف دیگر باتوجه به این که شرایط در دو سمت قطعه کار از نظر جنس و گیرایی قطعه یکسان است توزیع تنش پسماند هم کاملاً به صورت متقارن درآمده است که با رنگ بندی قرینه به وضوح این موضوع را نمایش می دهد.



شکل ۱۲- نحوه تنش پسماند در جهات مختلف

در شکل ۱۳ خروجی دیگر تحلیل مکانیکی که اعوجاج قطعه در جهات مختلف است، نمایش داده شده است. رابطه بین تنش پسماند با اعوجاج به صورت عکس هست، به نحوی که هرچه جلوی اعوجاج قطعه و شرایط گیرایی قطعه سخت باشد در نتیجه تنش پسماند بیشتری در قطعه ایجاد می شود و بالعکس. با توجه به این که در این پژوهش شرایط گیرایی قطعه سخت و ضخامت قطعه زیاد بود مقدار کرنش کمی ایجاد شد. این مقدار در تست عملی و اندازه گیری با ابزار دقیق حدود  $0/3$  میلی متر به دست آمد. در نتایج شبیه سازی این مقدار در جهات مختلف در حدود  $0/22-0/35$  میلی متر به دست آمد و اعتبار سنجی نتایج شبیه سازی با درصد تطابق  $84\%$  حاصل شد.



شکل ۱۳- مقادیر تنش پسماند و اعوجاج در جهات مختلف

## ۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از روکش فولاد SA 387 Gr11 CL2 توسط اینکونل ۶۲۵ با استفاده از روش جوشکاری دستی (SMAW)، بررسی تاثیر تنش های پسماند را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

- ✓ نمودار تاریخچه دمایی، دمای بیشینه  $1950^{\circ}\text{C}$  را نشان داد که باتوجه به فرآیند جوشکاری در رنج مناسبی قرار گرفته است.
- ✓ مقدار تنش پسماند طولی در تست عملی در ناحیه FZ، حدود  $263\text{ MPa}$  و در شبیه سازی حدود  $288\text{ MPa}$  را نشان داد که می توان گفت شبیه سازی با دقت قابل قبول و درصد تطابق حدود  $91\%$  انجام شده است.
- ✓ مقدار تنش پسماند طولی در تست عملی در ناحیه HAZ حدود  $110\text{ MPa}$  و در شبیه سازی حدود  $140\text{ MPa}$  را نشان داد که می توان گفت شبیه سازی با دقت قابل قبول و درصد تطابق حدود  $83\%$  انجام شده است.
- ✓ مقدار اعوجاج در اندازه گیری عملی حدود  $0.3\text{ mm}$  و در شبیه سازی حدود  $0.35 - 0.22\text{ mm}$  به دست آمد.
- ✓ روکش دهی باعث ایجاد بیشترین تنش های کششی در لایه روکش و مقدار نزدیک به تنش تسلیم لایه روکش و تنش های فشاری در فلز پایه نزدیک لایه روکش می شود.
- ✓ اختلاف زیاد ضریب انبساط حرارتی فاز آستنیت روکش با صفحه فولادی فریتی تنش های کششی شدیدی در مرز صفحه فولادی و روکش ایجاد شد. که ناشی از انقباض لایه روکش بعد از جوشکاری است.



## ۵- مراجع

- ۱- بخشی س، "تریبولوژی: اصطکاک و سایش مواد"، انتشارات دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ۱۳۸۳.
- 2- Oka, Y.I., Okamura, K., Yoshida, T., 2005, *Practical estimation of erosion damage caused by solid particle impact: Part 1: Effects of impact parameters on a predictive equation* *Wear*, vol.259, pp.95-101.
- 3- Oka, Y.I., Mihara, Yoshida, S., 2009, *Impact angle dependence and estimation of erosion damage to ceramic materials caused by solid particle impact*, *Wear*, vol. 267, pp. 129-135
- 4- J.Katsuyama, H.Nishikawa, M.Udagawa, M.Nakamura, K., Onizawa, *Assessment of Residual Stress Due to Overlay-Welded Cladding and Structural Integrity of a Reactor Pressure Vessel*, *Journal of Pressure Vessel Technology*, 135(23) (2013).
- 5- Jiang, W., Luo, Y., Zeng, Q., Wang, J., & Tu, S. T. (2021). *Residual stresses evolution during strip clad welding, post welding heat treatment and repair welding for a large pressure vessel*. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 189, 104259.
- ۶- ۱ معصومی دهقی، علیرضا فلاحتی آرزودار، ایرج ستاری فر " بررسی عددی و تجربی تأثیر تعداد لایه ها بر تنش های پسماند در فرآیند روکش دهی " نشریه مهندسی مکانیک امیرکبیر، دوره ۴۹، شماره ۴، سال ۱۳۹۶ صفحات ۸۳۹ تا ۸۵۰.
- 7- Javadi, Y., Walsh, J. N., Elrefaey, A., Roy, M. J., & Francis, J. A. (2017). *Measurement of residual stresses induced by sequential weld buttering and cladding operations involving a 2.25Cr-1Mo substrate material*. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 154, 58-74.
- 8- GK.Prouhet, K.Baligar, *Cladding Process Simulation And Residual Stress Estimation Using Finite Element Coupled Field Analysis*, *International Journal of Engineering Research & Technology*, 1(8) (2012).
- ۹- ایمان اکبرزاده، شبیه سازی المان محدود فرآیند جوشکاری و عملیات حرارتی. تز کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۹.
- 10- J.A., Akhlaghi, M. Goldak, *Computational Welding Mechanics*, Springer, 2005
- 11- Huang, Z.; Su, W.; Shi, J.; Li, T.; Cao, H. *Experimental and Numerical Investigation of Welding Residual Stress of U-Rib Joints in Orthotropic Steel Bridge Decks*. *Buildings* 2025, 15, 262.
- 12- L. Lindgren, "modelling of Residual stresses and deformation due to weldig," in *5th International Seminar on Numerical Analysis of Weldability*, 2001.
- ۱۳- ک، صمدیان، بررسی تنش های پسماند جوشی در مخازن تحت فشار آلومینیوم استحکام بالا و استخراج روابط بر اساس پارامترهای هندسی، پایان نامه کارشناسی ارشد مکانیک: دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۹۰.
- 14- Capriccioli A, Frosi P (2009) *Multipurpose ANSYS Fe procedure for welding processes simulation*. *Fusion Eng Des* 84:546-553.
- 15- Pawel R, Williams R (1985) *Survey of physical property data for several alloys*, *Technical Report*, Oak Ridge National Lab.



## ***Numerical and Experimental Investigation of SMAW Cladding of Inconel 625 Alloy on ASME SA387 Low Alloy Steel***

### ***Part One: Investigation of the Effect of Residual Stresses***

***Majid Haghighi Borujeni<sup>1</sup>, Iman Mohammadi<sup>2</sup>, Alireza Nouri<sup>2</sup>, Fardin Nematzadeh<sup>\*3</sup>***

1- Master's degree in Materials Engineering - Welding from Arak University, Design Expert in Metallurgy Department of Arak Machine Manufacturing Company.

2- Senior experts in materials engineering, metallurgy and manufacturing and equipment department of Arak Machine Building Company.

3- Nanotechnology and Advanced Materials Department, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj.

First author and submitter: [majidhaghighi551@gmail.com](mailto:majidhaghighi551@gmail.com)

\*Corresponding author: [f.nematzadeh@merc.ac.ir](mailto:f.nematzadeh@merc.ac.ir)

### ***Abstract***

*Welding residual stress is one of the important issues in the field of safety and reliability, fatigue performance and stress corrosion resistance in sensitive structures such as pressure vessels, oil and gas equipment and industrial valves. In order to prevent corrosion, the internal surface of these equipment is coated with layers of Inconel 625. In this study, SA 387Gr.11 CL2 steel plate was coated with three layers by SMAW welding. Then, this process was analyzed in Abaqus software and the resulting residual stresses were examined. To validate the simulation results, the hole drilling method was used to determine the residual stresses. Experimental measurement of the longitudinal residual stress (S33) was 263 MPa and in the simulation it was about 288 MPa, which was validated with a percentage of about 91% of the simulation result. The results indicate that the coating caused the highest tensile stresses in the coating layer and a value close to the yield stress of the coating layer and compressive stresses in the base metal near the coating layer. Also, the large difference in the coefficient of thermal expansion of the austenite phase of the cladding and the ferritic steel plate created severe tensile stresses (S22) at the boundary between the steel plate and the cladding, which were caused by the shrinkage of the cladding layer after welding.*

***Keywords: Simulation, Inconel 625, Cladding, Residual Stress.***

## بررسی علل شکست غلتک های نورد گرم مس و بهبود مقاومت به ترک با استفاده از پوشش دهی سطح

احمد اکبری ارمکی<sup>۱</sup>، عباس صادق زاده عطار<sup>۲</sup>

۱- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد دانشگاه کاشان

۲- دانشیار گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه کاشان

sadeghzadeh@kashanu.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش، علت ترک های سطحی و شکست رولرهای مصرفی در قفسه نورد گرم به وسیله بررسی های ریز ساختاری و آزمون های مکانیکی روی نمونه فولاد H13 (فولاد ابزار گرم کار) مورد بررسی قرار گرفت. مشاهدات ظاهری سطح شکست حاکی از آن بود که پدیده ای که سبب بروز ترک و شکست در این رول ها شده، پدیده خستگی حرارتی است. جهت بهبود خواص سطحی، روکش کاری به روش جوشکاری قوسی تنگستن-گاز با استفاده از سیم جوش کاربید تنگستن انجام شد و سپس خصوصیات آن مورد ارزیابی قرار گرفت. در انتها نمونه با پوشش جدید در شرایط کاری قرار گرفته و پس از مدت حدود ۱۸۰ ساعت سرویس دهی ترک هایی در سطح پوشش مشاهده شد. طی بررسی های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و نوری مشاهده شد ترک از سطح تا منطقه HAZ پیشروی کرده است. علت اصلی ترک در پوشش پدیده رقیق شدن در لایه جوش به دلیل ضخامت کم پوشش بود.

کلمات کلیدی: فولاد ابزار گرم کار H13، خستگی حرارتی، شکست، پوشش کاربید تنگستن

### ۱- مقدمه

تعمیر و بازسازی تجهیزات صنعتی همواره مشکلات بسیاری را برای متخصصان صنایع مختلف ایجاد کرده است. چرا که در این زمینه علاوه بر شناختن جنس ماده ترمیمی و شاید از این مهم تر، نوع فرآیند ترمیمی، آگاهی از خواصی که در اثر ترمیم به دست می آید، بسیار حائز اهمیت است. در صنایع تولید مفتول مس، قسمت عمده محصولات مربوط به واحد نورد گرم بوده که مستقیماً تبدیل به مفتول جهت مصارف سیم و هادی می گردد. ماده مصرفی جهت ساخت رول های این واحد عموماً از فولاد ابزار گرم کار با مشخصه X40CrMoV5-1 یا به عبارتی فولاد H13 بوده که در اثر عوامل مختلف مکانیکی و متالورژیکی پس از مدت زمانی دچار ترک شده و در صورت عدم تعویض به موقع منجر به شکست می گردد. محققین تخریب ابزارهای شکل دهی در دمای بالا را به سه عامل اصلی تغییر شکل پلاستیک، سایش و خستگی نسبت داده اند [۱]. طبق تحقیقات انجام شده توسط یائو و همکاران [۲] روی نمونه ای از فولاد ابزار گرم کار نتایج آزمون کشش در دماهای مختلف نشان می دهد که تنش تسلیم و استحکام کششی نهایی در دمای اتاق به ترتیب ۱۵۹۱ مگاپاسکال و ۱۶۷۸ مگاپاسکال است. با افزایش درجه حرارت، تنش تسلیم و استحکام کششی نهایی به طور مداوم به ۶۵۰ و ۶۱۷ MPa در ۶۴۰ درجه سانتیگراد کاهش می یابد. به منظور بررسی خواص سطحی و مقاومت به سایش فولاد ابزار گرم کار ۱/۲۳۴۴ با استفاده از پوشش های پایه کبالت و نیکل روی غلتک های نورد به روش HVOF<sup>۱</sup> و همچنین جوشکاری GTAW تحقیقاتی انجام شده است [۳]. برای فرایند پاشش حرارتی از پودرهای NiCrBSi و استلایت ۶ استفاده شده می گردد. مشاهده شده است که پوشش های حاصله در سطح مقطع پوشش های پاشش حرارتی کاملاً متراکم و یکنواخت بوده در حالیکه پوشش رویه سختی ساختاری با دندریت های بسیار ریز دارد که نشان دهنده کیفیت مناسب پوشش دهی با این روش است. چقرمگی شکست دو پوشش بررسی شده نشان دهنده چقرمگی شکست بیشتر پوشش های استلایت ۶ نسبت به پوشش NiCrBSi می باشد. این امر احتمالاً به دلیل وجود ذرات

<sup>1</sup> High Velocity Oxy Flue

کاربیدی و بورایدی زیاد موجود در زمینه پوشش های NiCrBSi است که تردی زیادی به این ذرات داده و باعث چقرمگی شکست کمتر این ذرات نسبت به پوشش استلایت شده است [۴]. در بسیاری از موارد، برای فرآیند سخت کاری از روش های جوشکاری برای رسوب دادن ماده مقاوم به سایش روی زیر لایه استفاده می شود [۵]. طی تحقیقات انجام شده توسط آندره و همکاران [۶]، نمونه هایی با پوشش WNi28Fe15 با ضخامت های یک و دو میلیمتر روی فولاد ابزار گرم کار به وسیله جوشکاری GTAW<sup>2</sup> مورد بررسی قرار گرفته است. نمونه های تحت بارگذاری سیکلی حرارتی حاکی از عدم وجود هر گونه ترک، حفره و تخلخل در لایه های روکش داده شده بوده است. طبق بررسی های انجام شده، محتمل ترین دلیل برای ظهور ترک در فولاد ابزار گرم کار با این نوع پوشش، نوع روش پوشش دهی یعنی جوشکاری به روش GTAW بوده است. در پژوهش حاضر، به منظور افزایش ساعت کارکرد رول های نورد گرم تولید مفتول مس و جلوگیری از ترک زودهنگام به بررسی علل شکست و تحلیل آن در جهت راهکارهای جلوگیری از این شکست پرداخته شده است.

## ۲- روش پژوهش

در این تحقیق، نمونه ای از غلتک های نورد مورد استفاده در شرکت دنیای مس که دارای ترک محیطی در سطحی که با شمش مس در تماس بوده است، مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱). نمونه برداری به ابعاد ۵۵×۲۵×۲۵ میلیمتر انجام شد. ترکیب شیمیایی نمونه با استفاده از دستگاه کوانتومتر مدل OXFORD تعیین شد که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به ترکیب شیمیایی، آلیاژ مورد استفاده با استاندارد آلمانی (۱/۲۳۴۴) DIN X40CrMoV5-1 مطابقت داشته که در واقع فولاد ابزار گرم کار H13 می باشد. جهت بررسی های ریزساختاری نمونه در اثر سیکل کاری غلتک، مقطعی از محل زیر سطح شکست جهت متالوگرافی برش زده و سپس مانت شده و پس از سمباده زنی و پولیش با محلول نایتال ۴ درصد اچ شد. مطالعه ریزساختار نمونه به کمک میکروسکوپ نوری مدل زایس آلمان انجام گرفت. همچنین ارزیابی رسوبات و ترکیبات موجود مشاهده شده در سطح شکست با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی- گسیل میدان مدل VEGA/TSCAN مجهز به طیف سنجی پراکندگی انرژی<sup>3</sup> در ولتاژ کاری ۱۵ کیلوولت انجام گرفت. میزان تغییرات سختی در سطح و مغز نمونه، با استفاده از دستگاه سختی سنج ویکرز مدل VOLPERT با نیروی ۳۰۰ گرم نیرو به مدت زمان ۱۰ ثانیه انجام شد. به منظور پوشش دهی از روش روکش کاری با بکارگیری تکنیک جوشکاری قوسی با فیلری از جنس کاربید تنگستن-کبالت در جریان ۱۰۰ آمپر و ولتاژ ۲۴ ولت استفاده شد. جوشکاری روی سطح با ضخامت ۶۰۰ میکرون صورت گرفت. برای جلوگیری از اعوجاج قطعه و حذف رطوبت های احتمالی، فرایند پیش گرمایش در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. جهت آزادسازی تنش های احتمالی و امتزاج کامل پوشش و زیر لایه و نفوذ عناصر، فرایند پس گرمایش در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد انجام شد. بررسی پوشش از دیدگاه آثار و عوامل ترک و بررسی زیر لایه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مدل TESCAN-MIRA3 انجام شد.

<sup>2</sup> Arc Tungsten Gas Welding

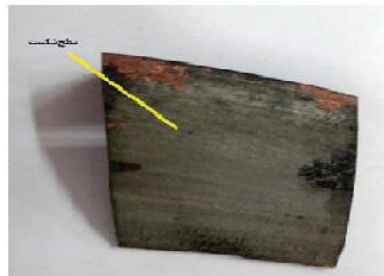
<sup>3</sup> Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)



الف



ب



ج

شکل ۱- الف) نمونه غلتک مورد آزمایش همراه با ترک محیطی ب) مقطع زنی از محل ترک ج) سطح شکست

جدول ۱- ترکیب شیمیایی غلتک مورد آزمایش از جنس فولاد ۱/۲۳۴۴ (بر حسب درصد وزنی)

Fe	Al	Mn	Cr	Mo	S	Si	W	S	P	V	Cu
Base	۰/۰۲	۰/۲۸	۵/۰۷	۱/۲۲	۰/۰۰۹	۰/۹۴	۰/۰۹	۰/۰۰۹	۰/۰۲۳	۰/۹۲	۰/۰۶

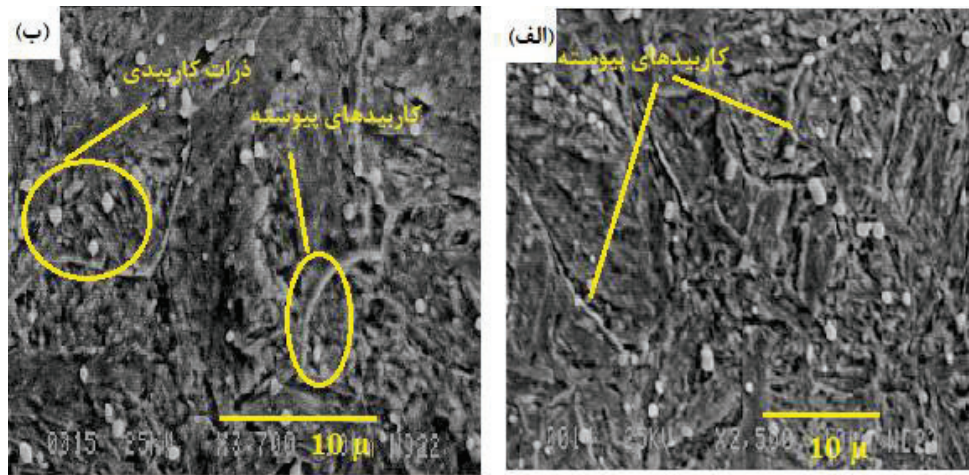
### ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

نتایج حاصل از متالوگرافی نمونه مطابق شکل ۲ و ۳ نشان داد که ریزساختار شامل مارتنزیت تمپر شده و کاربیدهای آلیاژی ریز در زمینه و همچنین کاربیدهای پیوسته در مرز دانه ها می باشد. فاز کاربید در حین کارکرد به شکل پیوسته در مرز دانه رسوب کرده و کسر حجمی آن افزایش می یابد.



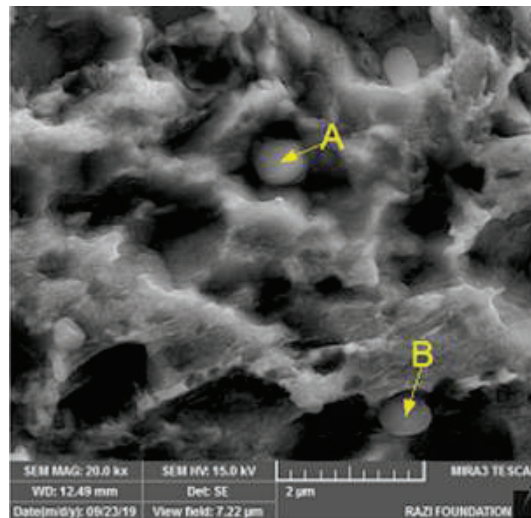
شکل ۲- ریزساختار میکروسکوپی نمونه با استفاده از میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر.

الف) کاربیدهای پیوسته در مرز دانه های آستنیت اولیه ب) حضور ذرات کاربیدی آلیاژی در زمینه مارتنزیت اولیه.

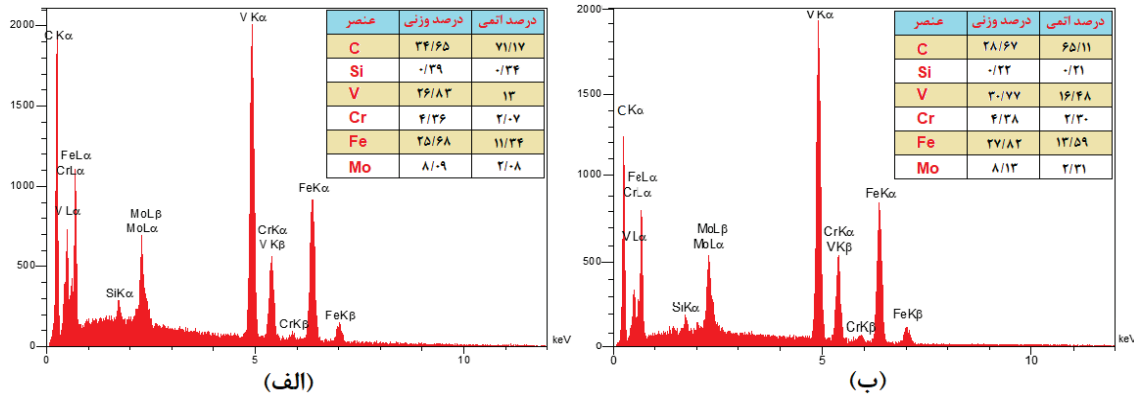


شکل ۳- تصاویر ریزساختار نمونه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی. الف) حضور کاربیدهای آلیاژی در زمینه مارتنزیتی با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر، ب) کاربیدهای پیوسته در مرز دانه های آستنیت اولیه با بزرگنمایی ۷۰۰ برابر.

شکل ۴، تصویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه می باشد که حاکی از حضور رسوبات ریز می باشد. نتایج حاصل از آنالیز عنصری EDS مربوط به این رسوبات برای نقاط A و B به ترتیب در شکل های ۵- الف و ب نشان داده شده است. نتایج حاصل از این بررسی ها حاکی از وجود سه نوع کاربید بوده که عمدتاً کاربید وانادیم می باشد و دمای بالای کارکرد رول ها تشکیل می شود. معمولاً در این نوع فولادها، کاربیدهای نامنظم به شکل M7C3 و M23C6 حاوی عناصر کروم و مولیبدن می باشند، کاربیدهای گرد و منظم به شکل MC بوده که حاوی عنصر وانادیم هستند [۲]. این کاربیدها علاوه بر کاهش داکتیلیته و تافنس، باعث ایجاد و اشاعه ترک ها به دلیل تردی مرز دانه ها می گردند.



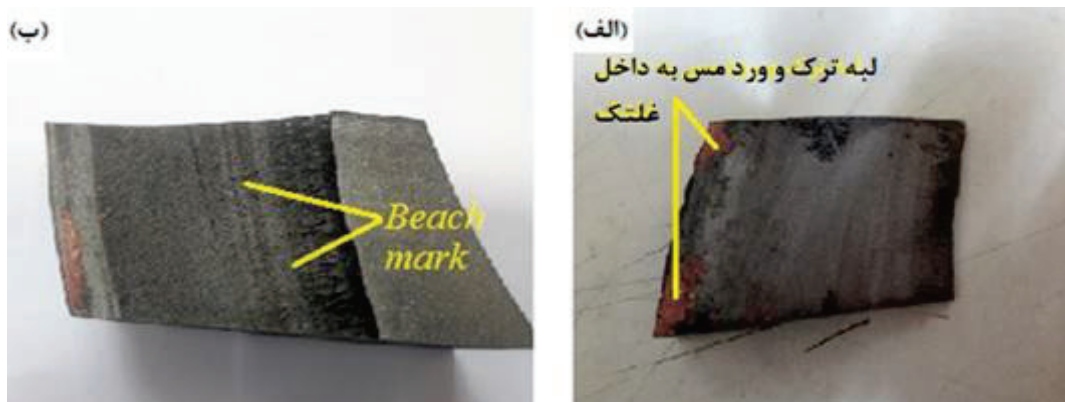
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست حاوی رسوبات عناصر مختلف.



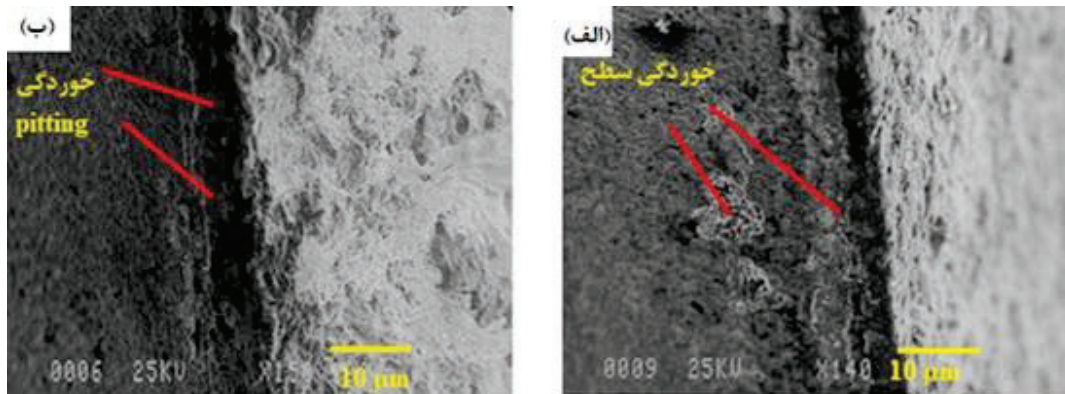
شکل ۵- الگوی حاصل از آنالیز عنصری آزمون EDS مربوط به تصویر SEM در شکل ۴، الف) نقطه A و ب) نقطه B

شکل ۶- الف، اثرات ورود مس داخل لبه غلتک و شکل ۶- ب، خطوط ساحلی ناشی از پدیده خستگی را نشان می‌دهد. جهت این خطوط از داخل به سطح غلتک است. یکی از مهمترین بررسی‌های شکست‌شناسی روی سطوح شکست ناشی از پدیده خستگی صورت می‌گیرد، مشاهده و رؤیت این خطوط می‌باشد. از آنجا که جهت اثرات خستگی از داخل به بیرون می‌باشد، همچنین طی بررسی‌های ریز ساختمانی تجمع کاربیدهای اولیه در مرز دانه مشاهده شد، می‌توان نتیجه گرفت که عامل ایجاد خستگی حرارتی و در پی آن شروع رشد ترک بوجود آمده ناشی از تجمع کاربیدها و پیوستن آن‌ها به یکدیگر بین مرز دانه به علت شرایط کاری دما بالا می‌باشد. تجمع کاربیدها در مرز دانه‌های آستنیت منشأ ایجاد و رشد ترک خستگی می‌باشد. یکی دیگر از اثرات مخرب افزایش درجه حرارت بر روی خواص خستگی آلیاژهای مهندسی آن است که با افزایش درجه حرارت، بر اثر اکسیداسیون موضعی مرز دانه‌های آلیاژ، جوانه زنی ترک‌های خستگی به شدت تسریع می‌شود که این امر می‌تواند به شدت بر روی عمر خستگی آلیاژهای مهندسی اثرگذار باشد [۷].

همچنین به دلیل چسبیدن مس دما بالا به سطح غلتک در حضور محلول‌های خنک‌کاری با فشار و حجم بالا، پس از تشکیل ترک می‌توان اثراتی از خوردگی را در محل نورد مشاهده کرد. شکل ۷، تصاویر SEM از حفره‌های خوردگی در سطح غلتک را به نمایش می‌گذارد.

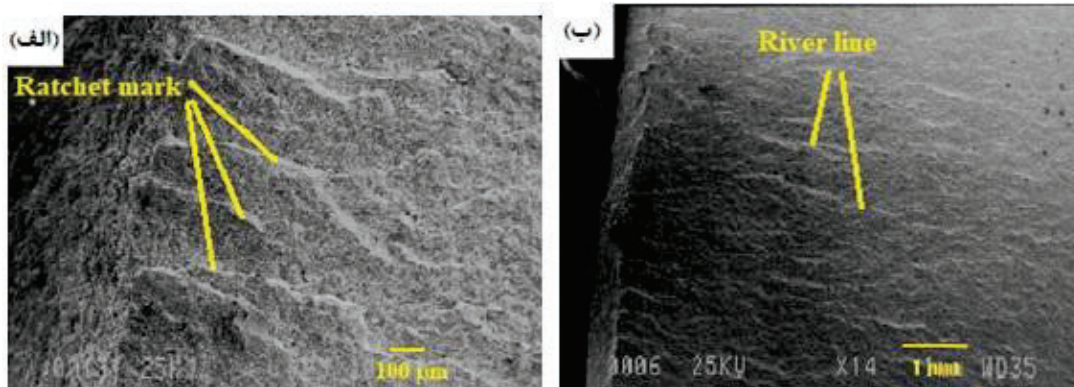


شکل ۶- تصاویر ماکرو از سطح شکست، الف) اثراتی از ورود مس داخل ترک و ب) علائم خستگی (خطوط ساحلی).



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) خوردگی در سطح غلتک با بزرگنمایی ۱۴۰ برابر و (ب) حفره های خوردگی در سطح با بزرگنمایی ۱۵۰ برابر.

طی بررسی های شکست نگاری، مطابق با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده شده در شکل ۸، در لبه ترک محل های شروع ترک به صورت علامت های پله ای<sup>۴</sup> که در انتهای آن نیز خطوط رودخانه ای<sup>۵</sup> می باشد مشاهده شد. علامت های پله ای معمولاً بر روی سطح بیرونی سطوح شکست خورده دیده می شود. این علامت ها اغلب می تواند گام های کوچک را در حاشیه سطح شکست نشان دهد و معمولاً به سمت داخل حرکت می کند.

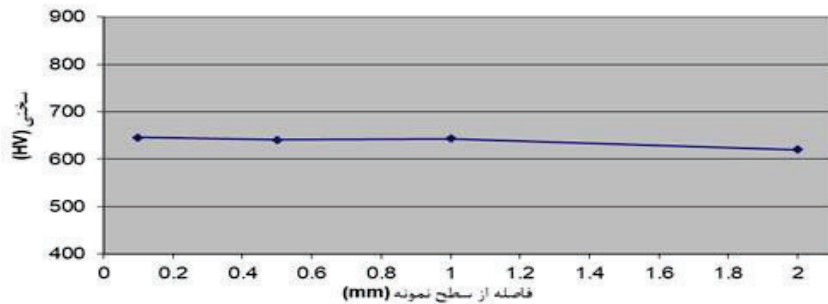


شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۱۴ برابر از محل های شروع ترک (الف) به صورت Ratchet mark در لبه ترک و (ب) خطوط رودخانه ای River line.

شکل ۱۰، پروفیل سختی نمونه غلتک را نشان می دهد که بیانگر کاهش سختی از حدود ۶۴۶ ویکرز به ۶۲۲ ویکرز از سطح به مغز می باشد. سختی فولاد ابزار ۱/۲۳۴۴ قبل از بازپخت بالا بوده که به ۸۳۰ ویکرز می رسد. آستنیتت کردن این فولادها در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد باعث حل شدن اکثر کاربیدهای موجود در ساختار شده که این اتفاق باعث افزایش درصد عناصر آلیاژی در فاز آستنیت می شود. لذا تغییرات سختی از مغز به سطح با توجه به ساختار مارتنزیتی نمونه که حاصل عملیات کوئنچ-تمپر می باشد منطقی است. سختی پذیری فولادهای ابزار بالا بوده و تشکیل پرلیت در تمامی نرخ های سرد شدن به طور مؤثری کاهش می یابد [۸].

<sup>4</sup> Ratchet mark

<sup>5</sup> River Line



شکل ۹- پروفیل سختی از سطح تا مغز نمونه بر حسب ویکرز.

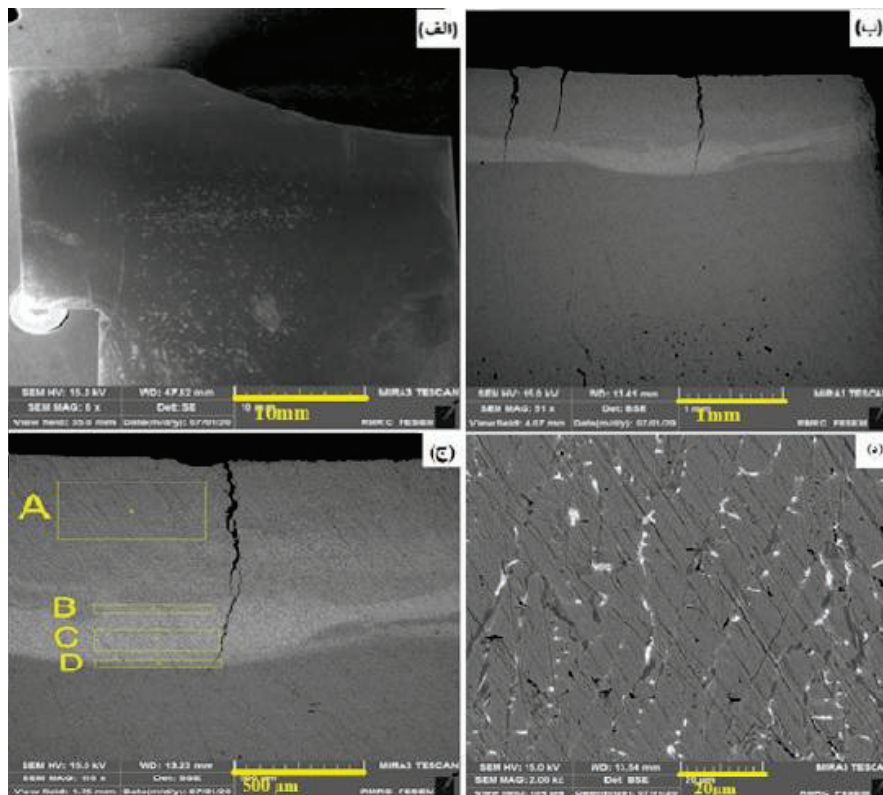
جدول ۲- اعداد سختی بر حسب فاصله از سطح تا مغز نمونه

فاصله از سطح نمونه (mm)	۰/۱	۰/۵	۱/۰	۲/۰	مغز نمونه
سختی (HV)	۶۴۶	۶۴۱	۶۴۳	۶۲۰	۶۲۲

شکل ۱۰، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه پوشش داده شده با سیم جوش کاربید تنگستن پس از ۱۸۰ ساعت کارکرد را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۱۰-ب و ج دیده می‌شود، ترک از سطح پوشش تا نزدیک به منطقه HAZ بوده و این نشان دهنده ساختار ترد پوشش به دلیل وجود کاربیدها می‌باشد. علت آن می‌تواند به دلیل اعمال تنش حین سرویس دهی قطعه باشد که به دلیل حضور کاربیدها به خصوص فاز کاربید تنگستن که تافنس پایینی دارد باشد که این امر منجر به ترک در ناحیه سطح شده است. بر اساس شکل ۱۰-ج، می‌توان تغییرات ترکیب شیمیایی در امتداد عمود بر خط ذوب بر حسب فاصله از خط ذوب فلز پایه و جوش را ملاحظه کرد. در امتداد خط عمود بر فصل مشترک فلز پایه و لایه جوش داده شده، به دلیل نرخ سرد شدن آرام با توجه به حجم جوش (ضخامت کم پوشش) ناشی از باربرداری و نزدیک شدن به فلز پایه و آشفستگی مذاب، اثر ترکیب شیمیایی فلز پایه بر توزیع عناصر آلیاژی رسوب داده شده بخصوص آهن افزایش پیدا کرده است. در اثر پوشش دهی در سطح رول با فرآیند جوشکاری TIG و استفاده از کاربید تنگستن به عنوان پوشش، مناطق مختلفی در رول شکل می‌گیرد. می‌توان اینگونه استنباط کرد که نفوذ پذیری عناصر از فلز پایه تا پوشش نسبتاً زیاد بوده که منجر به تشکیل کاربیدهای مختلف مطابق با تصویر ۱۰-د شده است. همچنین به علت ضخامت کم لایه جوشکاری بخشی از تنگستن و کبالت جذب فلز پایه شده که منجر به افت سختی نیز شده است. در این نمونه در نزدیکی خط ذوب مشاهده می‌شود که غلظت کروم بالا بوده و با فاصله گرفتن از خط ذوب کاهش یافته است که این به دلیل بالا بودن غلظت کروم زیر لایه می‌باشد. حضور این فازهای ترد به علت تافنس پایین باعث ترک در اثر اعمال نیرو شده است. علت اصلی این ترک‌ها کم بودن ضخامت لایه نشانده شده می‌باشد که باعث نفوذ مقدار قابل توجهی از عناصر مخرب مثل آهن از فلز پایه تا منطقه پوشش و جذب عناصر تنگستن و کبالت از پوشش در فلز پایه بوده و این به دلیل قرار گرفتن حجم قابل توجهی از پوشش در لایه اول با فلز پایه می‌باشد که منجر به افت سختی و مقاومت به سایش نیز شده است.

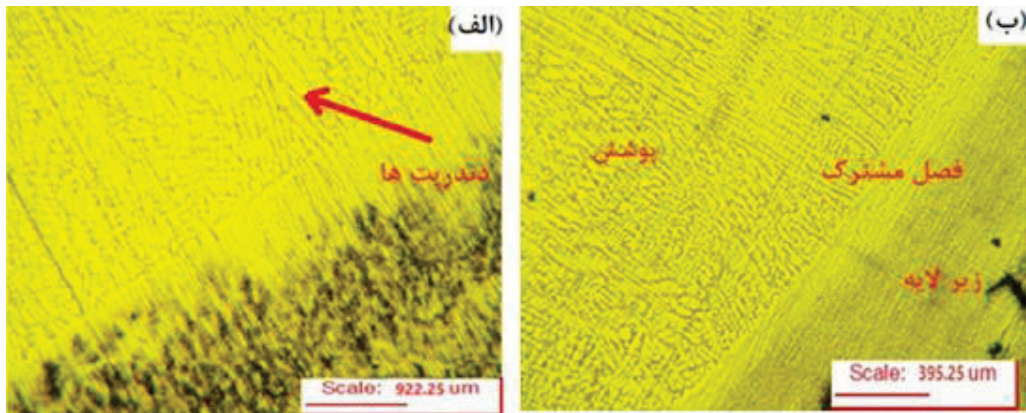
شکل ۱۱، تصاویر میکروسکوپ نوری از فصل مشترک زیرلایه و پوشش اعمالی را از مقطع جانبی نمونه نشان می‌دهد. همانطور که از این شکل مشخص است ریز ساختار پوشش با زیرلایه کاملاً متفاوت می‌باشد. بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که پوشش ساختار دندردیتی داشته که در نتیجه انجماد سریع طی فرآیند جوشکاری قوسی تنگستن-گاز شکل گرفته است و دندردیت‌ها در

فصل مشترک با فلز پایه مقداری ضخیم تر بوده که به دلیل قرار گرفتن در دمای بالا در زمان بیشتر و کاهش سرعت سرد شدن نسبت به لایه های سطحی می باشد. زمانی که تعداد پاس های جوش بیشتر می باشد، گرادیان دمایی و سرعت انجماد کاهش یافته لذا ساختار ضخیم تر و ناپیوسته می باشد، ولی با توجه به ضخامت کم پوشش و تعداد پاس های کم جوشکاری ساختار پیوسته و ظریف است. در سطح پوشش دندریت ها ظریف تر می باشند، زیرا گرادیان دمایی کاهش پیدا کرده و سریع تر سرد شده اند این نشان از کیفیت مناسب پوشش می باشد.



شکل ۱۰- تصاویر SEM از پوشش بعد از ۱۸۰ ساعت کارکرد الف) تصویر SE با بزرگنمایی ۶ برابر ب) تصویر BSE با بزرگنمایی ۵۱ برابر ج) با بزرگنمایی ۱۱۸ برابر د) با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر

شکل ۱۱- الف، تغییرات در مراحل انجماد را نشان می دهد. در ساختار زیرلایه، مارتنزیت تمپر شده مشاهده شد. همچنین پوشش دارای کمترین میزان تخلخل نیز در فصل مشترک می باشد. با مشاهده ریزساختار پوشش اعمال شده و چسبندگی کامل پوشش با زیرلایه، عدم تخلخل و همچنین ساختار دندریتی یکنواخت و ظریف می توان به کیفیت مناسب و خوب روش جوشکاری پی برد که این عوامل منجر به سختی بالا و مقاومت به سایش خوب نمونه های پوشش داده شده است. به دلیل ضخامت کم پوشش ناشی از ماشینکاری سطح و نزدیک شدن به زیر لایه عمر پوشش کم بوده که با افزایش ضخامت لایه جوش می توان نتایج بهتری بدست آورد.



شکل ۱۱- تصویر میکروسکوپ نوری پوشش و زیر لایه الف) بزرگنمایی ۱۶۰ برابر، ب) بزرگنمایی ۳۶۰ برابر.

## مراجع

- 1- B. Podgornik, V. Leskov & F. Tehovnik, "Vacuum heat treatment optimization for improved load carrying capacity and wear properties of surface engineered hot work tool steel", Surface and Coatings Technology, 261 (2015) 253-261.
- 2- Yao-Li Wang, Ke-Xing Song, Yan-Min Zhang, Guang-Xin Wang, "Microstructure evolution and fracture mechanism of H13 steel during high temperature tensile deformation", Materials Science and Engineering 746 (2019) 127-133.
- 3- B. Shahriari, "Investigation of high temperature wear properties of NiCrBSi and satellite coatings deposited on hot work tool steel DIN-1.234", Advanced Materials and Processes 10 (2017) 119-128.
- 4- G. Marot, J. Lesage, M. Hadad, "Interfacial indentation and shear tests to determine the adhesion of thermal spray coatings", Surface and Coatings Technology. 201 (2006) 2080-2085.
- 5- ASM International, ASM Handbook Volume 6: Welding, Brazing and Soldering, ASM International, Materials Park, OH, 1993.
- 6- A. Skumavc, J. Tusek, A. Nagod, D. Klobkar, "Thermal fatigue study of tungsten alloy WNi<sub>28</sub>Fe<sub>15</sub> clad on AISI H13 hot work tool steel", Surface and Coatings Technology. 285 (2016) 304-311.
- 7- R.E. Peterson, Fatigue of Metals in Engineering and Design, Secondary Education, ASTM, (1963), PP. 447.

۸- محمدعلی گل‌عذار، «عملیات حرارتی فولادها»، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۸.



## Influence of N<sub>2</sub> addition in GTAW shielding and backing gas on Super Duplex Stainless Steel properties

Roxana Rashidi<sup>1\*</sup>, Ali MirzaeiNovin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ph.D. Candidate, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

<sup>2</sup> Quality Control Manager, Department of Quality Control and Inspection, Enerchimi EPC Contractor, Tehran, Iran.

\*(corresponding author email address: rashidi.r@enerchimi.com)

**Super Duplex Stainless Steels with 25 wt.% chromium, contain both ferrite and austenite phases. They have wide applications in petrochemical industries due to their high strength and corrosion resistance. Arc welding is a common joining method to use, and according to previous studies, fusion welding destroys the duplex microstructure and increase formation of intermetallic phases, resulting in a decrease in corrosion resistance and mechanical properties. Although GTAW is preferable for SDSSs, limited information has been reported. This research shows the effect of adding 3%N<sub>2</sub> to the shielding and backing gases on the mechanical and corrosion behavior of UNS32750. Contrary to previous research, increased distributed ferrite was observed, and mechanical and corrosion behavior were enhanced.**

**Keywords** - Super Duplex Stainless Steels, Ferrite phase, Fusion Welding, GTAW, Corrosion Resistance, Mechanical Properties, Shielding and backing Gas, UNS32750

### I. INTRODUCTION

Duplex stainless steels (DSS) are a combination of BCC and FCC crystal structures. Although the percentage of each phase generally depends on the chemical composition and heat treatment, most DSSs are designed to contain approximately equal amounts of the ferrite and austenite phases in the annealed condition. Due to their high chromium content, are prone to embrittlement at temperatures above 475 °C, so their use is often limited to welded equipment below about 300 °C. Modern DSSs are often classified into five groups, with super duplex stainless steels (SDSS) being a group with 25% wt. chromium [1]. Although the toughness of SDSS is lower than that of conventional austenitic steels, its strength is approximately twice that of conventional austenitic steels, and due to its excellent resistance to stress corrosion cracking (SCC), pitting corrosion, and crevice corrosion, it has wide applications in petrochemical, energy, power generation, marine, etc. industries. The presence of ferrite phase along with austenite phase provides better localized corrosion resistance compared to fully austenitic stainless steels. These properties are required to prevent equipment failure in high-pressure and highly corrosive environments, such as those commonly found in marine or chemical refineries. Given that SDSS is composed of austenite and ferrite, it can be expected that this material has excellent weldability [2-3]. For welding SDSS, arc welding is one of the common methods, which can be performed in various ways depending on the conditions. In arc welding processes, a large amount of heat input energy is consumed; therefore, there is a possibility of deposition of a secondary phase on the weld surface, which can easily lead to chemical composition separation [4-5]. Some studies on the heat treatment conditions of SDSS and its physical properties after welding have been carried out to investigate and possibly overcome this issue. Shin et al. analyzed the electrochemical properties of SDSS at different heat treatment temperatures and different cooling rates. Saravanan et al. analyzed the mechanical properties of SDSS after laser welding [5-6]. Studies on SDSS using different welding techniques such as Gas Tungsten Arc Welding (GTAW), shielded metal arc welding (SMAW), Plasma Arc Welding (PAW), friction stir welding, and Laser Beam Welding (LBW) have been reported. The limitations and beneficial aspects of the welding techniques have been clearly demonstrated by these researchers. The authors noted that fusion welding processes destroy the desirable duplex microstructure of this stainless steel and also contribute to the formation of deleterious intermetallic phases. Fusion welding also generally results in increased ferrite content and coarse grain formation, which tend to reduce the corrosion resistance and mechanical properties of the welded joints [7-8].

Among the welding processes, Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) is generally preferred for use on SDSSs because it produces very high-quality welds. The quality of the weld root can be ensured by using an inert purge gas. Pure argon is the most common purge gas used in GTAW welding of several steels. Although the use of N<sub>2</sub> gas is routinely recommended for shielding, the authors have also observed that an inappropriate amount of N<sub>2</sub> shielding gas in multi-pass welding causes severe



chromium nitride deposition, which has consequences. If the shielding gas is insufficient during welding or if an inappropriate amount of  $N_2$  is added to the shielding gas, the formation of chromium nitrides due to the absorption of  $N_2$  from the atmosphere may also occur. However, 2%  $N_2$  in the pure argon mixture is recommended for shielding gas and to optimize the phase balance, impact toughness, and corrosion resistance of UNS 32304. All things considered, Ar-2% $N_2$  is the preferred shielding gas for duplex and super duplex welding by GTAW process [9-11]. It should be noted that setting a low cooling rate and  $N_2$  ratio allows for sufficient austenite formation, but the cooling rate is not too low to prevent precipitation of intermetallic phases [10, 12].

Devendranath et al. compared the microstructure, tensile strength and impact toughness of GTAW welding of UNS S32750 using ER2553 and ERNiCrMo-4. The outcomes of the study signified that the weldments employing ER2553 imparted higher tensile strength and impact toughness compared to ERNiCrMo-4 weldments [13]. In the other study, Devendranath et al. employed filler-less, Activated Flux Tungsten Inert Gas (ATIG) welding for joining 5 mm thick plates of AISI 316L and UNS S32750 in a single-pass. Further, the authors reported that joint strength was better than the weak parent metal, AISI 316L. Although the aforementioned research works have addressed the dissimilar joints of austenitic and SDSS, limited efforts have been made to investigate the microstructure and mechanical properties [13-15].

Schwarz et al. performed the studies on the laser welded super duplex stainless steels. The authors reported that the SDSS laser welds provided a high ferrite proportion. Norsok standard also reported very low heat inputs lead to high ferrite contents and intense chromium nitride precipitation. Owing to low heat input and rapid cooling rate, the welds experience loss of toughness and corrosion resistance. On the other hand, high heat inputs and/or long exposure to temperatures in the 1000–600 °C range may cause precipitation of brittle intermetallic phases such as  $\sigma$  (sigma) or  $\chi$  (chi),  $Cr_2N$  (chromium nitride) or  $\alpha'$  (alpha prime) [15-17]. Similarly, Pardal et al. concluded that the deleterious phases formed during welding could be retarded by grain growth. The selection of filler metals also plays a major role in enhancing the mechanical properties of the weldments. The over-alloyed Ni based filler metals could be chosen for welding super duplex stainless steel as it could improve the high temperature strength and pitting corrosion resistance. Recent research has focused more on investigating the microstructure and penetration depth of the weld rather than the mechanical properties of the joint. In subsequent research, the fatigue properties were studied by adding an activated flux (ZnO) to GTAW process, which showed improved properties. [2, 18, 19].

Hitherto, very limited information has been reported on SDSS multi-pass welding processes. Furthermore, the dependence of tensile strength and impact toughness on the microstructure of welds obtained from high heat inputs has not been investigated in detail. Although their application in industrial scenarios is of great interest, the literature on GTAW welding of SDSS is limited. In the present study, similar joints (SDSS) with GTAW process are investigated. In general, the welded zone in SDSS undergoes strength changes due to the changes that occur in the shielding and backing gas and the subsequent cooling rate after welding. Although many studies have been conducted on austenitic stainless steels, studies on their mechanical properties based on gas selection are scarce. This study investigated the changes in mechanical behavior as a function of shielding gas and backing gas after tungsten inert gas welding of SDSS-UNS 32750, and the results showed that the mechanical behavior of SDSS-UNS 32750 welded with partial  $N_2$  in the welding gas was improved compared to the shielding gas without  $N_2$ .

## II. MATERIALS AND METHODS

Two pieces of SDSS-UNS 32750 (25 mm) were welded together by GTAW under Ar-3% $N_2$  and Ar as trail gas, and also  $N_2$  as backing gas. The welding parameters have been presented in Table 1.

The material used in this study was SDSS, classified as A240 UNS 32750. Its chemical composition is shown in Table 2.

After welding, the cross section of the joints was prepared for metallographic and Macrographic practice, like grinding, polishing and electro etching in a solution containing 20%KOH and HCL+ $H_2O$  for visualizing in the macrography process.

Microhardness tests were performed as per ASTM-E 384 standard in a Vickers hardness tester applying a load of 10 Kgf. The test points were considered in three areas: base metal (BM), heat-affected zone (HZ), and weld metal (WM). Each area was studied with 9 impact points, and a total of 45 points were obtained for each sample (Fig.1). Tensile test was performed on the two sets of samples (6 specimens) as per ASTM E-8 standard, and four sets of samples were exposed to the bending test for mechanical properties examination. Investigation of impact toughness was done by performing the impact Charpy test at -46°C. Notches have been considered in three different zones: WM and fusion line + 2 mm (FL+2).

Pitting corrosion resistance was investigated based on ASTM G48 Method A, three transverse samples were tested in  $FeCl_3.6H_2O$  (100g) in 900 mL distilled water at 35°C for 72h. BM, HAZ, and WM were exposed to the solution.



TABLE 1: WELDING PROCESS

Sample	Code	Bead	Process	Electrode	Max. Heat input (KJ/cm)	Shielding Gas	Backing Gas
SA240 – UNS 32750	32750-AN	Root	GTAW	ER 2509	13.5	Ar + 3% N <sub>2</sub>	Ar + 3% N <sub>2</sub>
		Fill and Cap	SMAW	E 2594	9.6		
SA240 – UNS 32750	32750-A	Root	GTAW	ER 2509	21.6	Ar	-
		Fill and Cap	SMAW	E 2594	9.6		

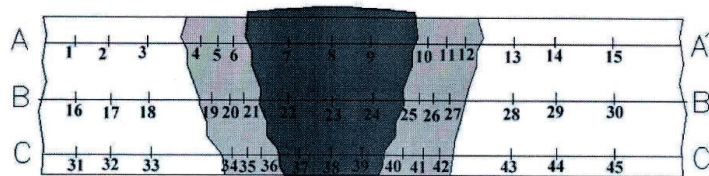


Fig. 1: Pattern of Hardness Test

TABLE 2: CHEMICAL COMPOSITION

Sample	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
32750-AN	base	0.019	0.480	0.663	24.2	3.86	6.98
32750-A	base	0.016	0.348	0.559	25.1	4.20	6.01

### III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION

At first, the welded specimens were checked by macrography and both of them was satisfactory in terms of visual criteria (Table 3 and Fig.2-3). Microstructure of both samples has been studied by optical microscopic and the results are as follows:

32750-AN, 32750-A: Microstructure of the BM and HAZ near the weld line were observed as duplex strip containing austenite phase (light phase) in a ferrite matrix (dark phase), the initiation of needle-like austenite phase formation in HAZ could be observed (more in 32750-AN). At weld zone, duplex structure containing austenite phase (light phase) in a ferrite matrix (dark phase) containing needle-like of secondary austenite in the ferrite matrix and grain boundaries was observed. It should be noted that no trace of sigma was found (Fig.4-6).

32750-AN: The percentage of ferrite phase was estimated using image analysis to be 57% in the BM region, 60% in HAZ near to weld line, and 63% in the weld zone.

32750-A: The percentage of ferrite phase was estimated using image analysis to be 55% in the BM region, 59% in HAZ near to weld line, and 58% in the weld zone (Fig.7). The effect of nitrogen presence can be examined from two aspects, cooling rate and chemical effect. Given that most studies have shown that the presence of nitrogen can help stabilize austenite, in this experiment the chemical effect of this gas was studied along with the cooling rate of the weld pool. Given that nitrogen was used as a shielding gas during welding, the presence of nitrogen led to an increase in the cooling rate in the weld zone, which ultimately did not make a significant difference in the austenite content and perhaps the ferrite content increased slightly. In general, it can be stated that the effect of nitrogen on the cooling rate was dominant and finally, the 32750-AN alloy encountered a slight increase in the ferrite content (slight decrease in the austenite content). It should be noted that the ferrite obtained is not coarse like 32750-A and is spread out.

TABLE 3: MACROGRAPHY

Specimen	General	Diffusion	Imperfection
32750-AN	Good Profile and Convexity	Full penetration	No Crack No porosity No Slag Inclusion No Undercut
32750-A	Good Profile and Convexity	Full penetration	No Crack No porosity No Slag Inclusion No Undercut

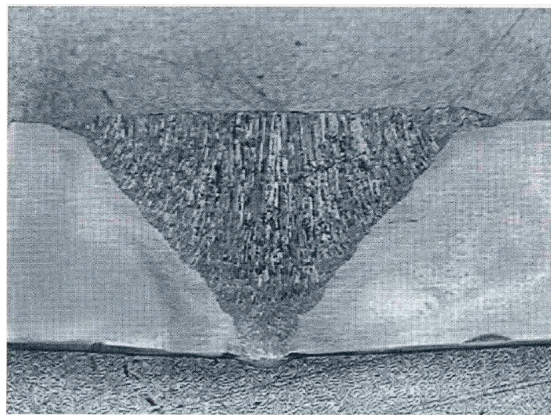


Fig. 2: Macrography of 32750-AN

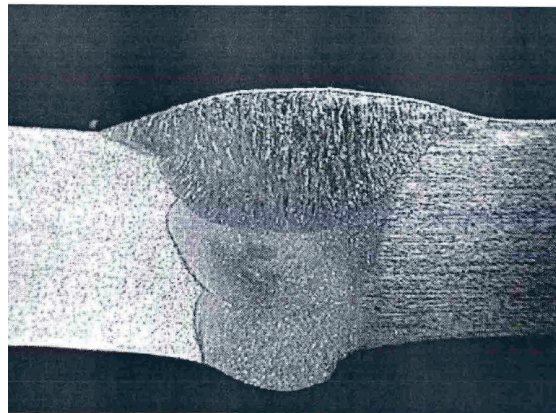


Fig. 3: Macrography of 32750-A

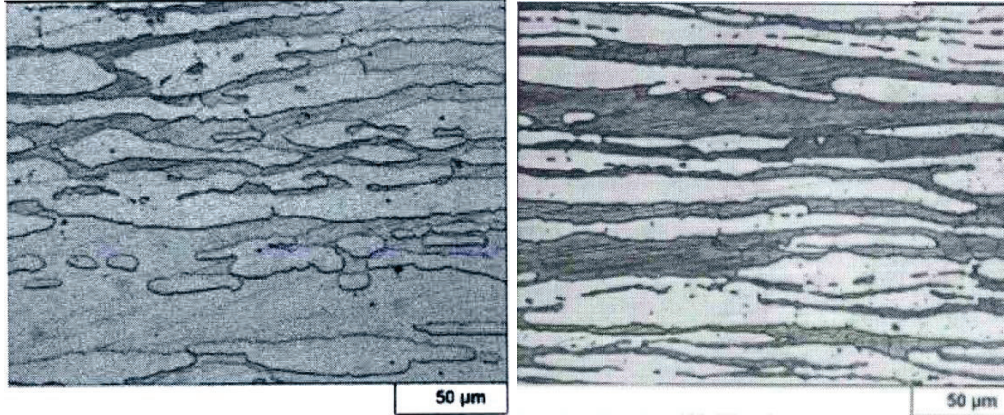


Fig. 4: Metallography of BM 200X (Left 32750-AN, Right 32750-A)

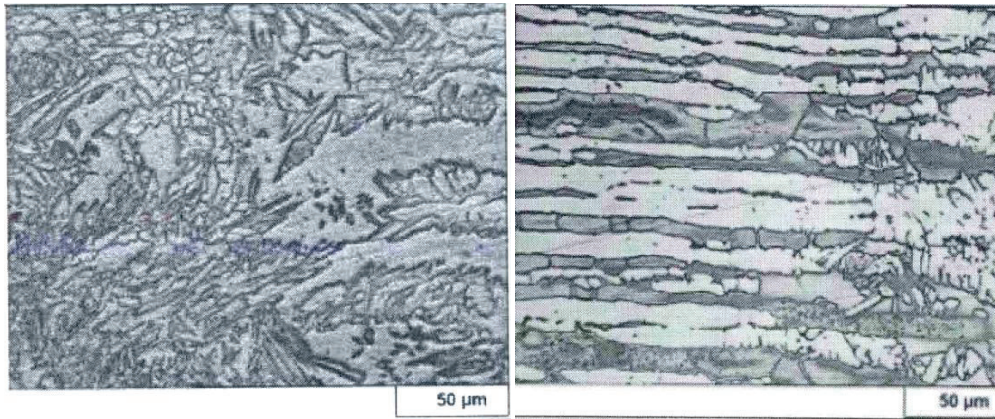


Fig. 5: Metallography of HAZ 200X (Left 32750-AN, Right 32750-A)

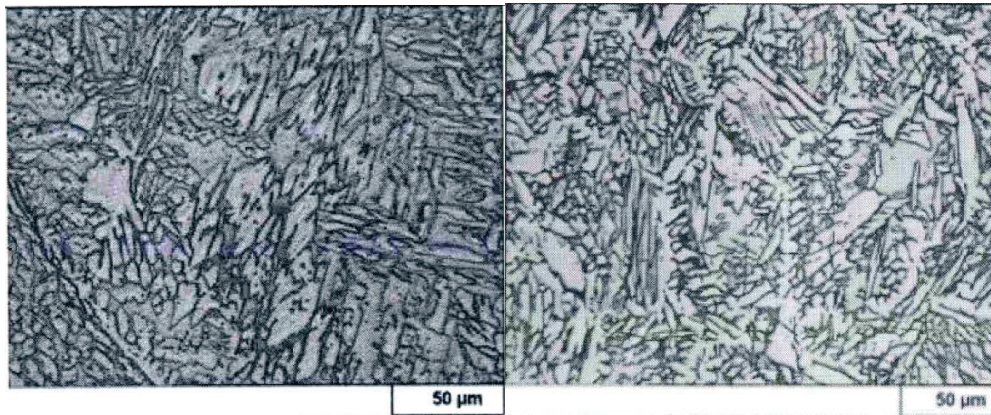


Fig. 6: Metallography of WM 200X (Left 32750-AN, Right 32750-A)

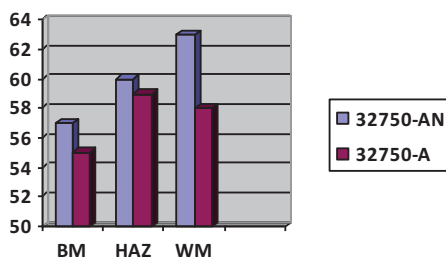


Fig. 7: Ferrite content comparison chart

After the corrosion test, the samples behaved according to their microstructural conditions. Given that 32750-A had about 5% less ferrite than 32750-AN, it was expected to show higher corrosion resistance. However, the results showed that despite the small difference in austenite content between the two samples, 32750-AN remained resistant to pitting corrosion in almost all directions, but 32750-A suffered pitting corrosion on the lateral surface because it had coarse ferrites and, in contrast to the first sample, had a dispersed ferrite phase. The susceptibility to pitting and crevice corrosion was also determined according to the results obtained, and the standard acceptance criterion (corrosion rate  $> 0.0001$ ) was determined (Table 4 and Fig. 7-8).

TABLE 4: CORROSION RESISTANCE

Specimen	Weight before test (g)	Weight after test (g)	Weight reduces (g)	Corrosion Rate ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	Visual Condition	Corrosion Type
32750-AN	189.9514	189.9503	0.0011	$1.68 \times 10^{-5}$	No sign of Corrosion	-
	221.9595	221.9548	0.0047	$7.06 \times 10^{-5}$		
	187.3277	187.3263		$2.21 \times 10^{-5}$		
32750-A	33.2884	32.7971	0.4913	0.0252	Corrosion at BM, HAZ, and WM	Pitting
	35.6251	35.0741	0.551	0.0273		
	33.3488	32.9496	0.3992	0.0204		

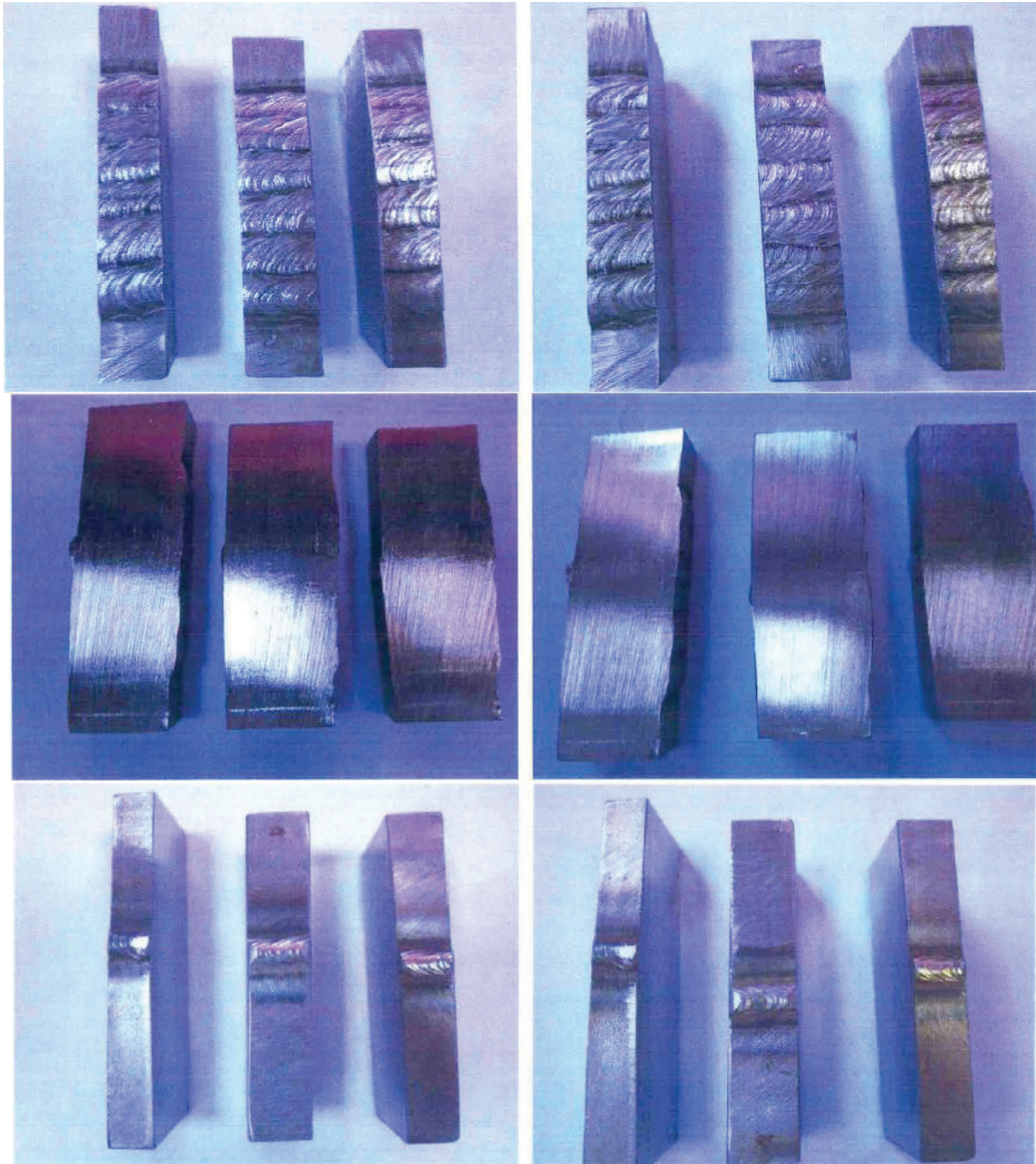


Fig. 7: 32750-AN, Right before corrosion test and Left after corrosion test

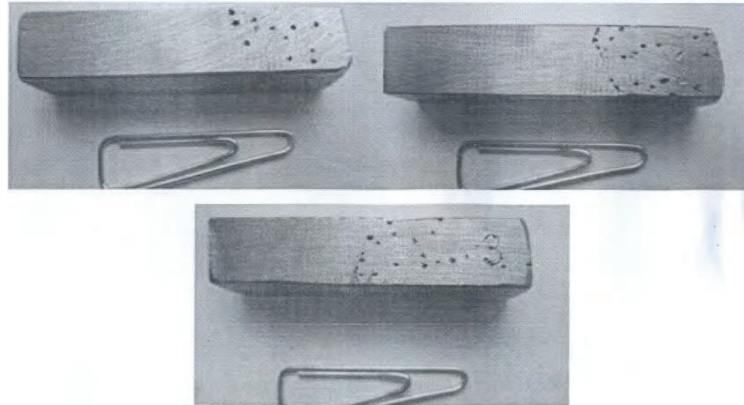


Fig. 8: 32750-A after corrosion test

Due to the austenite (fcc) structure, this phase has better ductility and stress distribution than the ferrite phase. However, in the welded samples, although the ferrite content was higher in the 32750-AN alloy, the ferrite was obtained in a finer form with a more homogeneous distribution, or in other words, the ferrite area of the 32750-A alloy was larger than the ferrite area of the 32750-AN alloy. As a result, according to the results obtained from the tensile test of the 32750-AN alloy, it showed better tensile behavior. In addition to the ferrite size, the ratio of the two austenite and ferrite phases is also important. As a result, a 5% difference in the ferrite phase in the weld microstructure resulted in a 4% difference in the tensile behavior of the material. It is worth noting that both samples broke from the base in the bending test and did not experience any cracks (Table 5).

Microstructural changes can simultaneously change the tensile strength and impact energy. In SDSS, increasing the percentage of ferrite usually reduces the Charpy energy and therefore the toughness. This is because the ferrite structure (BCC) facilitates crack growth more easily than austenite (FCC) and therefore absorbs less energy during impact. In the welded samples, despite the higher ferrite content in 32750-AN, the impact energy was higher because the ferrite phase was finely and proportionally distributed in the microstructure, which slightly reduced the negative effect of this phase on the absorption of impact energy (Table 5).

TABLE 5: MECHANICAL PROPERTIES

Specimen	Tensile Test		Guided Bend Test - 180°		Charpy Impact Test (-46°C)		
	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	Fraction Location	Type	Result	Notch Location	Charpy Energy (J)
32750-AN	738	839	BM	Side Bend	No Crack	WM	58
						WM	60
						WM	62
	732	832	BM			FL+2	138
						FL+2	82
						FL+2	110
32750-A	655	798	BM	Side Bend	No Crack	WM	48
						WM	30
						WM	38
	661	804	BM			FL+2	82
						FL+2	86
						FL+2	92

After welding, the hardness of the WM increased compared to the BM, which could indicate the cooling rate in 32750-AN and the absence of an austenite stabilizing factor in the welding of 32750-A. Considering the ferrite structure (bcc), which has fewer sliding planes than austenite, it is expected that the presence of ferrite will increase the hardness. However, it should be



noted that the 5% difference in the ferrite content in the two samples did not result in a significant difference in the hardness. It was also expected that the hardness would increase with increasing the input heat in the welding process, but the 8.1 KJ/cm difference did not have much effect on the difference in hardness. Also, since brittle and destructive phases such as sigma were not seen in any of the samples, the hardness of the weld metal of both samples was in the same range (Fig. 9 and Table 6).

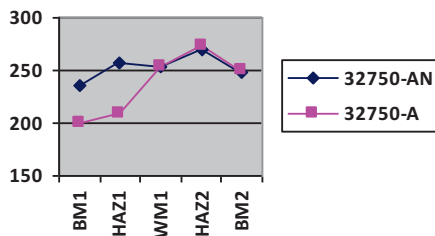


Fig. 9: Hardness Test Results (mean value)

TABLE 6: HARDNESS TEST

Location	32750-AN	32750-A	Location	32750-AN	32750-A	Location	32750-AN	32750-A
BM1	236	201	BM16	238	197	BM31	235	200
BM2	235	199	BM17	236	196	BM32	235	201
BM3	236	200	BM18	236	198	BM33	236	200
HAZ4	254	188	HAZ19	258	201	HAZ34	255	210
HAZ5	253	190	HAZ20	262	207	HAZ35	257	210
HAZ6	256	189	HAZ21	264	210	HAZ36	259	211
WM7	253	254	WM22	251	256	WM37	252	254
WM8	251	253	WM23	253	254	WM38	254	251
WM9	253	254	WM24	251	254	WM39	253	253
HAZ10	256	276	HAZ25	272	276	HAZ40	274	272
HAZ11	258	274	HAZ26	268	272	HAZ41	272	276
HAZ12	254	276	HAZ27	266	272	HAZ42	268	272
BM13	235	253	BM28	236	245	BM43	254	254
BM14	236	251	BM29	235	249	BM44	253	251
BM15	235	251	BM30	236	247	BM45	251	249

## ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to express their sincere gratitude to Fateh Group (Fateh Sanat Kimia Co. and Enerchimi EPC Contractor) for their valuable support and cooperation in providing the necessary materials and experimental facilities for this research.



## REFERENCES

- [1]. Vincent van der Mee, "Welding of (Super) Duplex Stainless Steels", Lincoln Electric, 2017.
- [2]. K. Devendranath Ramkumar, G. Thiruvengatam, S.P. Sudharsan, Debidutta Mishra, N. Arivazhagan a, R. Sridhar," Characterization of weld strength and impact toughness in the multi-pass welding of super-duplex stainless steel UNS 32750 ", Journal of Materials and Design 60, 2014, 125-135.
- [3]. B. Shin, S. Park, J. Park, D. Kim, M. Hwang, W. Chung, "Effect of Post-Weld Heat Treatment on the Corrosion Behavior of Resistance Spot Welded Super Duplex Stainless UNS S 32750", Electrochem. Sci. 14, 2019, 2430 – 2441.
- [4]. Ch. Sung, B.H. Shin, W. Chung, "Effect of Heat Energy Input on Electrochemical Properties of Solution-Annealed Super-Duplex Stainless Steel UNS S 32750 Laser Welding", Electrochem. Sci. 17, 2022.
- [5]. B. H. Shin, J. Park, J. Jeon, S. Heo, and W. Chung, "Precipitation condition and effect of volume fraction on corrosion properties of secondary phase on casted super-duplex stainless steel UNS S32750", Anti-Corrosion Methods and Materials, 66 (2018) 61-66.
- [6]. S. Saravanan, K. Raghukandan, N. Sivagurumanikandan, "Pulsed Nd: YAG laser welding and subsequent post-weld heat treatment on super duplex stainless steel", Journal of Manufacturing Processes, 25 (2017) 284-289.
- [7]. K. Devendranath Ramkumar, Debidutta Mishra, M.K. Vignesh, B. Ganesh Raj, N. Arivazhagan, Shah Vitesh Naren, S. Suresh Kumar, "Metallurgical and mechanical characterization of electron beam welded super-duplex stainless steel UNS 32750", Journal of Manufacturing Processes 16, 2014, 527-534.
- [8]. T. Udayakumar, K. Raja, A. Tanksale Abhijit, P. Sathiy, "Experimental investigation on mechanical and metallurgical properties of super duplex stainless steel joints using friction welding process", Journal of Manufacturing Processes 15, 2013, 558-571.
- [9]. D. Arun, K. Devendranath Ramkumar, R. Vimala, "Multi-pass arc welding techniques of 12 mm thick Super-duplex stainless steel", Journal of Materials Processing Technology 19, 2019.
- [10]. E. Giuseppe Betinia, M. Pereira Gomesa, C. Stefano Mucsia, M. Tadeu, D'Azeredo Orlandob, T. de Sousa Luzb, M. Avettand-Fénoëlc, J. Luiz Rossia, "Effect of Nitrogen Addition to Shielding Gas on Cooling Rates and in the Microstructure of Thin Sheets of Duplex Stainless Steel Welded by Pulsed Gas Tungsten Arc Welding Process", Materials Research 22, 2019.
- [11]. Valiente Bermejo MA, Karlsson L, Svensson LE, Hurtig K, Rasmuson H, Frodigh M, "Effect of shielding gas on welding performance and properties of duplex and super duplex stainless steel welds.", Welding in the World 59, 2015, 239-249.
- [12]. Bobadilla M, Tschiptschin A., "On the nitrogen diffusion in a duplex stainless steel", Materials Research 18, 2015, 390-394.
- [13]. K. Devendranath Ramkumar, Ankur Bajpai, Shubham Raghuvanshi, Anshuman Singh, Aditya Chandrasekhar, M. Arivarasu, N. Arivazhagan, "Investigations on structure–property relationships of activated flux TIG weldments of super-duplex/austenitic stainless steels", Materials Science and Engineering: A 638, 2015, 60-68.
- [14]. K. Devendranath Ramkumara, Akash Harendra Dagur, Ashwin Anil Kartha, Moharil Atharva Subodh, C. Vishnu, D. Arun, M. Giridharan Vijay Kumar, Winston Sunny Abraham, Ankita Chatterjee, Jayanthi Abraham, Johann Abraham, "Microstructure, mechanical properties and biocorrosion behavior of dissimilar welds of AISI 904L and UNS S32750", Journal of Manufacturing Processes 30, 2017, 27-40.
- [15]. L. Schwarz, T. Vrtochová, K. Ulrich, "Laser Beam Welding Of Superduplex Stainless Steel with Post-Heat Treatment", Department of Welding, Slovak University of Technology, 2015.
- [16]. Norsok Standard M601-94. Welding and inspection of piping. Lysaker, Norway: Standards Norway; 2004.
- [17]. J.M. Pardal a, S.S.M. Tavares, M. Cindra Fonseca, J.A. de Souza, R.R.A. Côte, H.F.G. de Abreu, "Influence of the grain size on deleterious phase precipitation in super duplex stainless steel UNS S32750", Materials Characterization 60, 2009, 165-172.
- [18]. K. Devendranath Ramkumar, Debidutta Mishra, B. Ganesh Raj, MK. Vignesh, G. Thiruvengatam, S.P. Sudharshan, N. Arivazhagan, N. Sivashanmugam, Arul Maximus Rabel "Effect of optimal weld parameters in the microstructure and mechanical properties of autogenous gas tungsten arc weldments of super-duplex stainless steel UNS S32750", Materials and Design, 2014.
- [19]. A. Arunmani, T. Senthilkumar, "Enhancing fatigue resistance of activated tungsten inert gas welded UNS S32750 super duplex stainless steel by optimizing its technological properties", Transactions of the Canadian Society for Mechanical Engineering 45, 2020, 81-91.



## The effect of kinetic parameters on TLP bonding of 304L stainless steel

Muhammad Sadeghzadeh Arbat<sup>1\*</sup>, Reza Tavangar<sup>1</sup>

1. Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, P.O. Box 51335-1996, Tabriz, Iran

\*(muhammad.arbat@gmail.com)

**Abstract-** To enhance the joint's properties for AISI 304L steel, because of the limitations of conventional joining methods, transient liquid phase (TLP) bonding was employed for this steel in order to achieve the optimum joint strength. The effect of the bonding time on the interfacial and mechanical properties of the TLP bonded was investigated at 1050°C. The microstructure of the joint region was studied by optical and scanning electron microscopes. The results showed that 45 min. bonding time is sufficient for complete isothermal solidification. At the bonding times of 5, 15, 30 min., a eutectic structure was formed at the joint region. Microstructural studies showed that before completion of isothermal solidification, bond region consists of four distinct zones: centerline eutectic structure because of athermal solidification, solid solution phase due to isothermal solidification, diffusion-induced boride precipitates and base metal. Samples with complete isothermal solidified bond were homogenized at 950°C for different times of 60 and 120 min. to study the distribution of alloying elements between bond region and parent alloy. The results shows, a more uniform distribution of alloying elements and hardness profile across the bond region was achieved. In addition, the study shear strength and hardness showed, the appearance of hardness peak values in the athermally solidified zone was because of the formation of eutectic compounds. Also, the shear strength was improved by increasing the bonding time. The TLP bonded bond fabricated at the bonding time of 45 min. exhibited the best mechanical behavior because of the completion of isothermal solidification.

**Keywords** - TLP bonding, AISI 304L, isothermal solidification, shear strength

### I. INTRODUCTION

Austenitic stainless steels are extensively used in chemical, nuclear and food processing industries because of their good mechanical and corrosion properties [1]. Although these steels are the most weldable among other type of stainless steels, their high thermal expansion coefficient and low thermal conductivity can lead to distortion and residual stresses in the weld bond [2]. A concern, when welding the austenitic stainless steel by conventional welding methods, is the susceptibility to solidification and liquation cracking. In many instances, the formation of brittle intermetallic phases in the diffusion zone leads to unfavorable changes in the mechanical and physical properties of the metallic bonds [3]. An alternative to prevent the formation of intermetallics is the use of transient liquid phase (TLP) bonding [4]. In this process, an interlayer, which contains melting point depressants (MPDs) elements such as boron, silicon and phosphorous, is used to join samples [1, 4]. By bonding the

bond at the bonding temperature, the interlayer melts and MPD elements diffuse away from melted zone into the base metal (BM). As a result, the liquid interlayer solidifies isothermally due to the changes in the composition of melted interlayer [1, 5]. Some of the most important advantages of this process are: (1) the ability to create a bond with properties similar to those of the BM and (2) the resulting bond has a melting point higher than the bonding temperature. Also there is no need for application of high bonding pressure in this process due to the formation of liquid interlayer [1].

In this research, TLP bonding of AISI 304 stainless steel, using a nickel base interlayer, was investigated. The bond microstructure was characterized with variation of bonding and homogenization heat treatment time and the mechanical properties of bond were measured.

## II. MATERIALS AND METHODS

In this study, 4-mm thick sheets of the AISI 304L austenitic stainless steel were used as the base metals. TLP bonding was carried out using an interlayer of commercial Ni-base interlayer (AWS BNi-2), in the form of a foil with 50- $\mu\text{m}$  thickness with a reported (AWS A5.8M/A5.8 ) solidus and liquidus temperatures of 970°C and 1000°C. Chemical

compositions of the base metals and the interlayer metal are presented in Table 1. The samples were cut to the dimensions of 10 × 10 × 2 mm. The surface of the base metals was ground using emery sheets of SiC of grit sizes varying from 240 to 1200. Prior to TLP bonding, both base metals and the interlayer were ultrasonically cleaned.

Table 1. Chemical composition (wt.%) of the base metals and the interlayer.

material	Chemical composition (%Wt)									
	Fe	Cr	C	Ni	Mo	Si	P	Mn	Cu	B
304L	Bal.	18.39	0.03	10.25	0.20	0.47	0.20	1.11	0.13	-
BN-2	0.06	7.0	0.06	Bal.	-	4.5	0.02	-	-	3.2

The samples were placed in a high vacuum ( $10^{-5}$  torr) furnace, and the bonding process was performed by the heating cycle, which is shown in Fig. 1 samples were held at 900°C, long enough to reach the same temperature as the furnace. Bonded specimens were sectioned perpendicular to the bond and then microstructural observations were made on cross-section of specimens using an optical microscope and a scanning electron microscope (SEM). For microstructural examinations, the base metal were etched by aqua reagent ( 5 ml HNO<sub>3</sub>, 15 ml HCL) and the bond reign electro etched at 7

V for 3s in a Oxalic Acid reagent (100 ml distilled water And 10 g Oxalic Acid). To examine the changes in the hardness across the bonds, Vickers hardness profiles were obtained using Innovatest Nova20 microhardness tester with a load of 50 g according to ASTM E384 standard. Also, to estimate the mechanical strength of the bonds, shear strength test was carried out for all bonded specimens. Each test was repeated three times and the average values were reported. A schematic of the shear test machine used in this work is shown in Fig. 2.

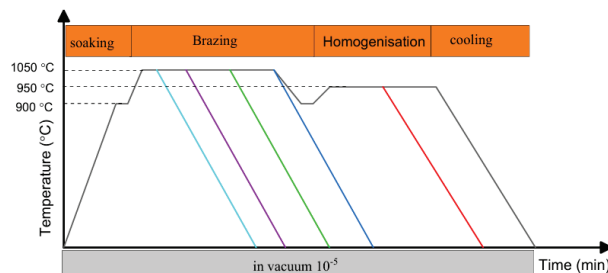


Fig. 1: Schematic of the TLP bonding cycle.

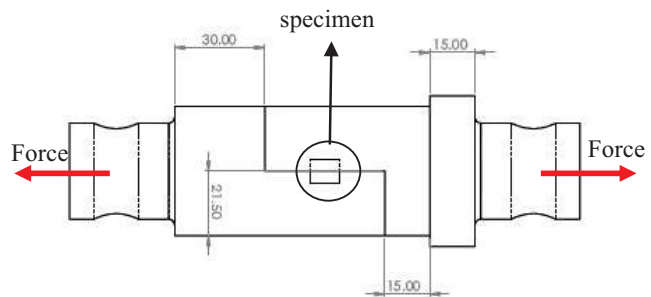


Fig. 2: Schematic of the shear strength test rig.

## III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION

### Microstructure of the bond

Fig. 3 shows the optical and FE-SEM images of the specimen bonded at 1050°C for 5 min. As shown in Fig. 3 (a) and (b) three distinct microstructural zones were recognized in the bond region, namely, the isothermally solidification zone (ISZ), the athermally solidification zone (ASZ) and the diffusion affected zone (DAZ). EDS compositional analysis was conducted to identify the phases formed in different regions. The results are summarized in Table 2.

Since the melting point of interlayer is less than the bonding temperature, Isothermal solidification was formed due to the interdiffusion of elements between the base metals

and the interlayer [6, 7]. the amounts of Si and Ni are reduced as a result of diffusion into the base metal and Fe and Cr diffused from base metal into the liquid interlayer. Based on the chemical composition of the zone A, which was obtained by EDS analysis (Table 2), it could be concluded that this zone consisted of -Ni solid solution phase Moreover, the EDS results of zone A showed that the amounts of Fe, Cr and Mo were significantly increased in the ISZ. It has been reported that the mechanism of the ISZ formation was the nucleation and growth of grains from the parent metals surfaces to center of liquid phase [8].

These figures show that the ASZ is formed in the center of the TLP bonded sample. Various compounds are formed in this area. The presence of these intermetallic compounds in ASZ of TLP bonded sample at low bonding time and temperature has been reported by other researchers [6-11]. The EDS analysis of the zone B, C, D confirmed the presence of the Ni-rich boride phase. Upon cooling from the bonding temperature, the growth of  $\gamma$ -Ni solid solution phase within the melt was coupled with the rejection of B and Cr into the melt. In this condition, the melt composition moved towards the eutectic composition and the residual liquid was solidified as a binary eutectic consisting of  $\gamma$ -Ni solid solution (zone B) and a Ni-rich boride and carbo boride (zone C, D).

In addition to centerline eutectic, significant secondary phase precipitates were observed at the bond line and base metal. the EDS analysis of zones E, F and G showed that Fe has diffused from diffusion-affected zone (DAZ) into the interlayer and the diffusion of the Ni (the main constitute of the interlayer) has increased the Ni content of the DAZ. Moreover Diffusion of boron from bond region into the parent alloys leads to the formation of Fe and Ni-rich borides close to the bond region (component C in Fig. 4). This process happens as a result of the low solubility of boron in Fe and Ni. As a result of lower atomic radius and higher diffusion rate of boron compare to other MPD element, which is Si, presence of DAZ indicates that boron is the main source of precipitates formation in DAZ [5].

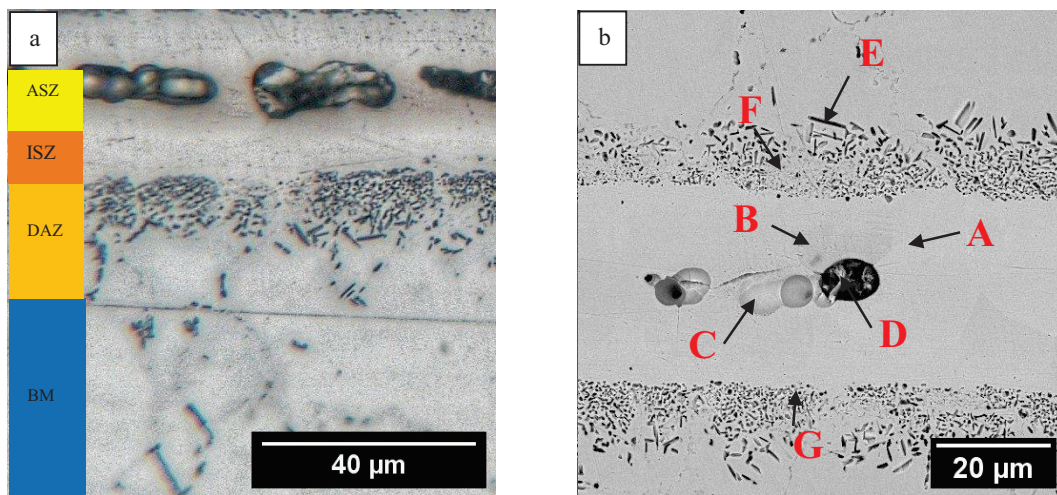


Fig. 3: Optical (a) and FE-SEM (b) images of the bond bonded at 1050°C for 5 min..

Table 2: EDS analysis of different bond zones marked in

zone	Elements (wt%)									Suggested microconstituent/zone
	B	C	Cr	Si	Cr	Fe	Ni	Mo		
A	4.91	1.5	0.18	2.98	6.16	12.36	71.71	0.29	$\gamma$ -Ni solid solution (ISZ)	
B	6.98	7.91	0.58	3.27	8.21	8.4	64.35	0.31	$\gamma$ -Ni solid solution (ASZ)	
C	11.43	8.52	3.74	4.31	8.44	7.77	55.40	0.39	Ni- rich boride	
D	6.14	16.39	1.22	2.72	7.52	10.67	55.06	0.26	Ni- rich carbo boride	
E	12.85	6.38	2.30	0.55	8.39	61.39	7.91	0.23	Fe- rich boride	
F	9.92	4.76	2.52	0.50	8.01	62.98	11.01	0.29	Fe - rich boride	
G	8.38	8.75	1.02	1.61	8.15	25.45	46.04	0.61	Ni and Fe- rich boride	

### effect of bonding time

Fig. 4 represents the Fe-SEM microstructures of the TLP bonded bonds obtained at the temperature of 1050°C for the bonding times of 5, 15, 30 and 45 min. It was observed that the width of the athermally solidified zone was decreased with the increase of bonding time at a constant temperature.

In contrast, the rate of isothermal sollicitation was increased as a function of the bonding time. As isothermal solidification progressed, the formation of eutectic microconstituents was decreased. In other words, longer bond times resulted in a

decrease of the remaining liquated zone. As shown in Fig. 4 the bonding time required for completing isothermal solidification was estimated to be 45 min.

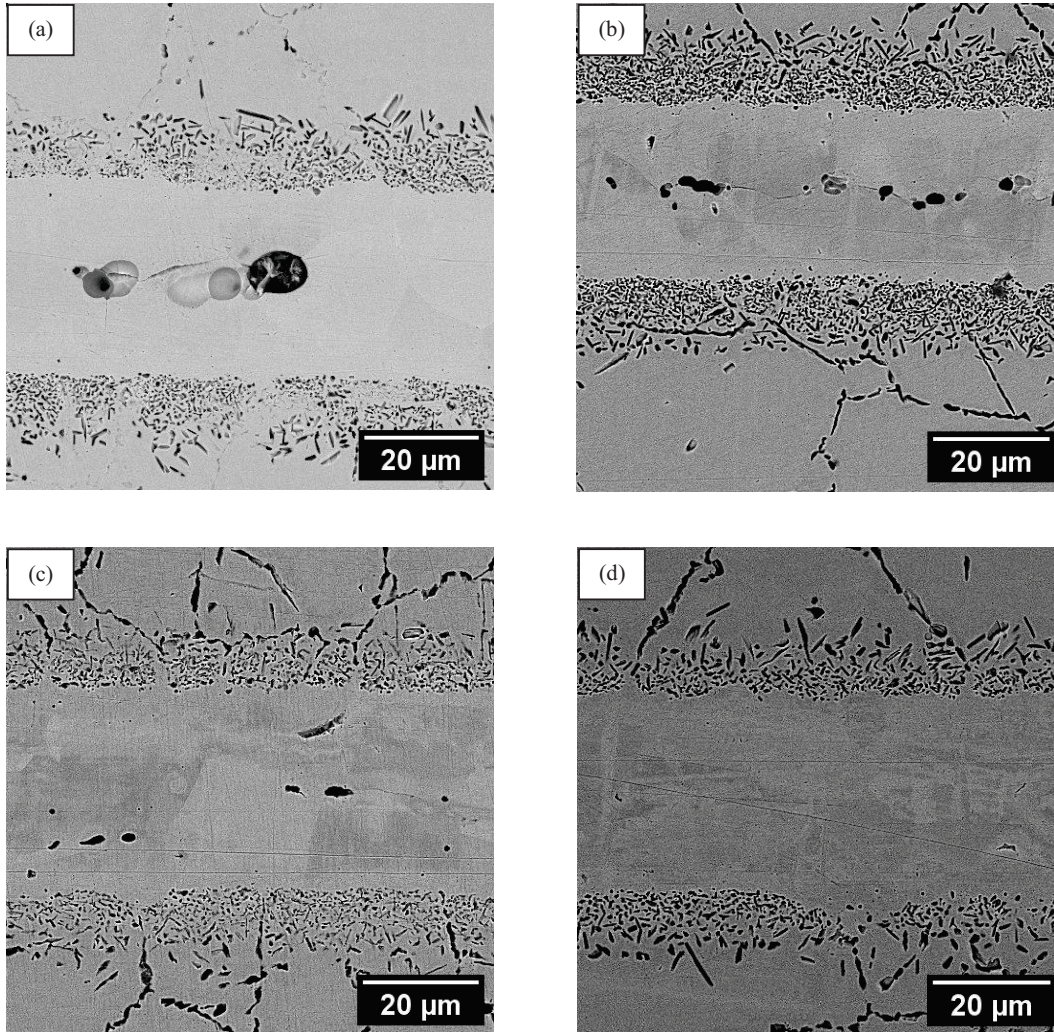
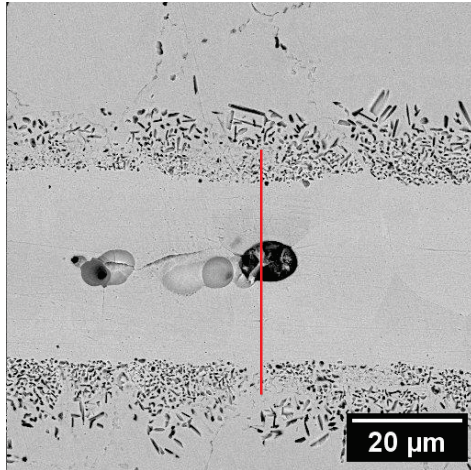


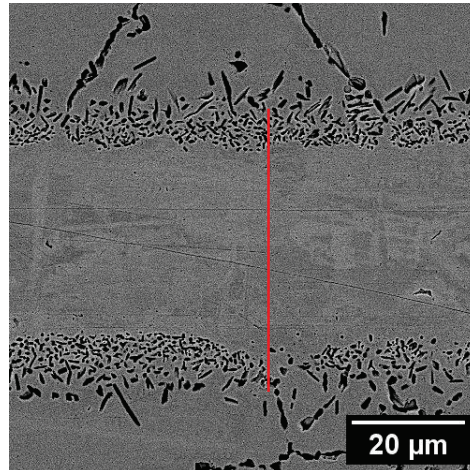
Fig. 4: SEM images of bonds made at 1050°C after (a) 5 min., (b) 15 min., (c) 30 min. And (d) 45min. bonding time.

Fig. 6 illustrate line scan analysis of bond at 5 and 45 min. as shown element peaks are observed in the bond area (5 min.), indicating the presence of eutectic compounds in the ASZ area, which causes non-uniformity of the chemical

composition in the bond area. On the other hand, in Fig. 6 (b), no concentration peak is observed in the bond region and a chemically homogeneous region is formed in the bond region.



(a)



(b)

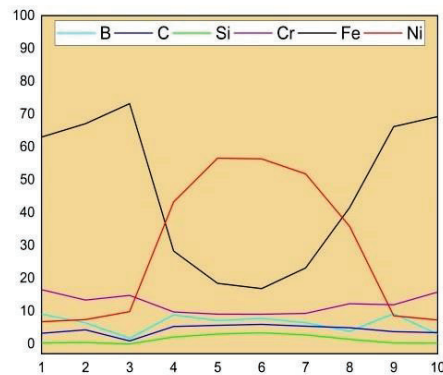
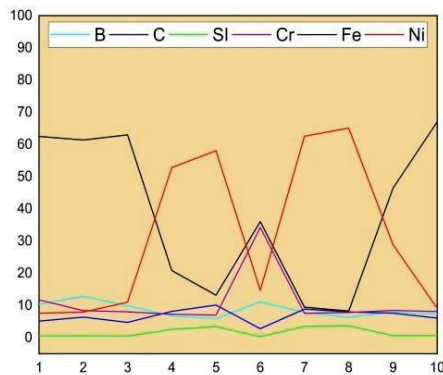


Fig. 5: Line scan analysis of bond made at 1050 °C for (a) 5min and (b) 45 min..

### effect of homogenization time

Bonds made at 1050 °C for 45 min. were homogenized at 950°C for different bonding times of 60 and 120 min. to dissolve precipitates at the DAZ and achieve more uniform distribution of alloying elements within the bond region and base metal. Fig illustrate the EDS mapping of different alloying elements in the bond region before and after

homogenization for 120 min. are shown in Fig. 6 .As can be seen, by performing homogenization for 120 min., the concentration of elements in the bonding region decreased, and the distribution of elements in the bonding region and the base metal became closer to each other.

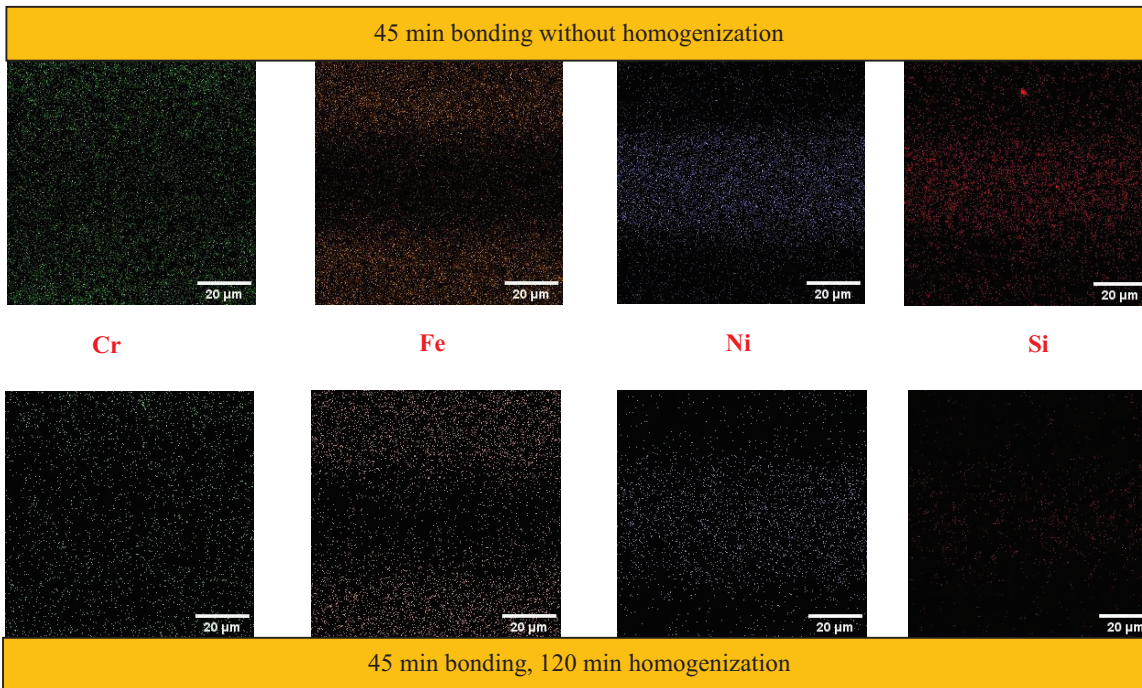
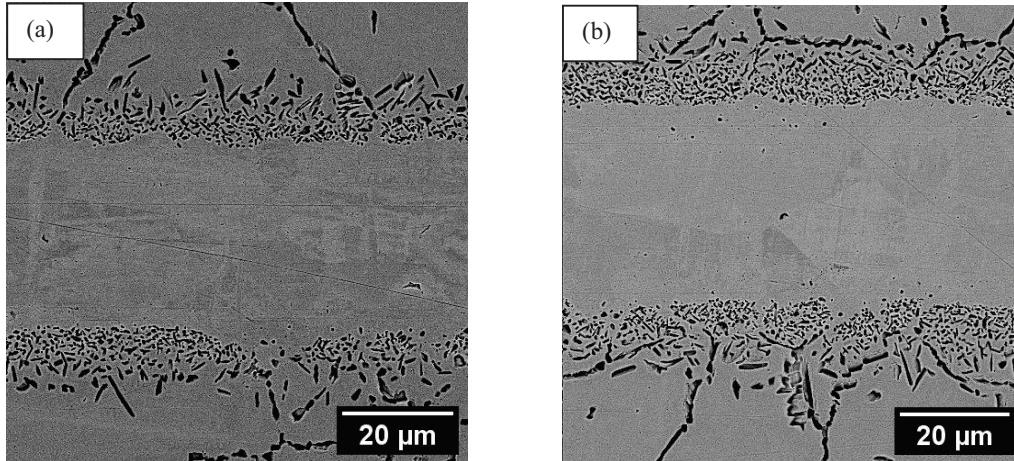


Fig. 6: Map analysis of bond reign (a) without homogenization (b) 120 min. homogenization.

### shear strength

Shear strength of bonds made at 1050 °C for 5, 15, 30 and 45 min. in non-homogenized and homogenized at 950 °C for 60 and 120 min. were measured. The results are given in Fig. 7 Fig. 8. As can be seen, the shear strength increases with increasing bonding time at constant temperature (Fig. 7). With Increasing bonding time MPD elements are able to diffuse into the base metal. This provides conditions for isothermal solidification and reduces the volume of eutectic

and intermetallic compounds in the center of the bond reign. Researchers reporting that If isothermal solidification is not fully completed and eutectic structures are present along the centerline of the bond region, the crack propagation path will follow the eutectic zone. Therefore, the presence of brittle phases in the central eutectic structure and their continuity are the main factors for crack initiation and propagation in this region and will decrease the shear strength [1, 2, 11].

Fig. 8 illustrate the shear strength of bonded samples, decrease with the performing of the homogenization heat treatment. with increasing homogenization time, the grain size increases and the density of grain boundaries decreases.

The grain boundaries act as a barrier to crack growth, and the crack stops when it encounters the grain boundaries, and crack regrowth requires a lot of energy because it has to change its path to continue its movement [12].

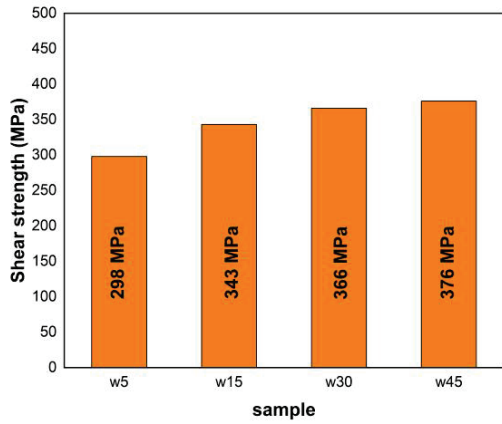


Fig. 7: Shear strength of the bonds made at 1050 °C.

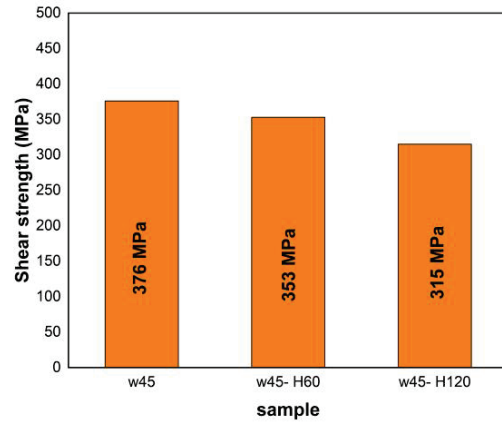


Fig. 8: Shear strength of the bonds made at 1050 °C and homogenized at 950 °C.

### microhardness

The hardness profiles obtained as a function of the distance from the centerline for the bonds fabricated at 1050°C after different bonding times are shown in Fig. 9 and Fig. 10. Maximum hardness is observed in the center of the bonds made in 5 and 15 min. (Fig. 9) bonding times because of hard intermetallic components. The trend of reduction in maximum hardness with increase in bonding time is due to the less formation of precipitates in the center of the bonds.

hardness of the bond center reduces dramatically as a result of  $\gamma$ -Ni solid solution formation at this zone and the hardness peak shifts to the DAZ due to the presence of inter-metallic phases [2]. After homogenizing treatment (Fig. 10) no significant change in hardness was not observed across different areas. This results indicating that 60 and 120 min. of homogenization time is not sufficient for finding changes in hardness.

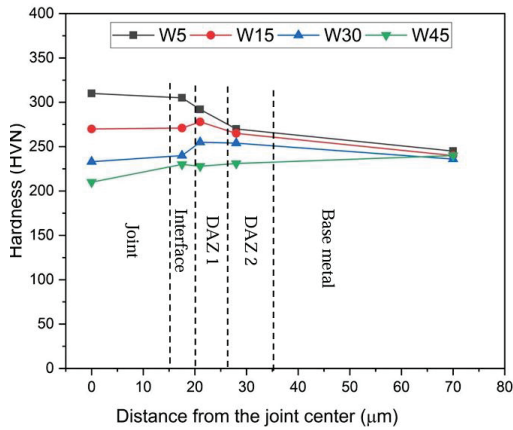


Fig. 9: Hardness profile of the bonds made at 1150 °C for different times.

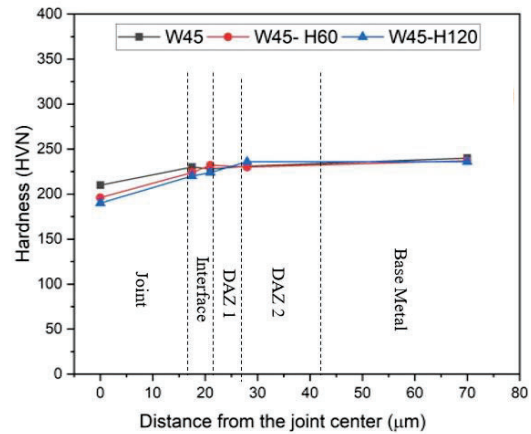


Fig. 10: Hardness profile of the bonds made at 1150 °C and homogenized at 950°C.



## CONCLUSION

AISI 304L austenitic stainless steel was TLP bonded at 1050°C in 5, 15, 30, 45min. using a Ni-based inter layer, and the complete isothermally solidified bonds were solid-state homogenised at 950°C for different times. Microstructure and mechanical properties of the specimens were studied. The important results can be summarised as follows:

- The microstructure of bonds, bonded at the bonding time of 4 and 10 and 15 min. consisted of two different zones, ISZ and ASZ.
- Complete isothermal solidification was achieved at the bonding time of 45 min.. The bond microstructure was  $\gamma$ -Ni solid solution.
- Homogenization of isothermally solidified bond at 1050°C for 120min. resulted With increasing the homogenization time, distribution of alloying elements within the bond region became more uniform.
- The average shear strength of the bonds was increased by raising the bonding time and the maximum shear strength (~376 MPa) was obtained for the specimen bonded at 1050°C for 45 min..
- The appearance of hardness peak values in the athermally solidified zone was due to the formation of the eutectic compounds.

## References

1. Sadeghian, M., A. Ekrami, and R. Jamshidi, *Transient liquid phase bonding of 304 stainless steel using a Co-based interlayer*. Science and Technology of Welding and Joining, 2017. **22**(8): p. 666-672.
2. Jamshidi Lamjiri, R. and A. Ekrami. *Transient liquid diffusion bonding of AISI304 stainless steel with a nickel base interlayer*. in *Defect and Diffusion Forum*. 2017. Trans Tech Publ.
3. Atabaki, M.M., J.N. Wati, and J. Idris, *Transient liquid phase diffusion brazing of stainless steel 304*. Welding journal, 2013. **92**: p. 57-63.
4. Hdz-García, H., et al., *Effects of silicon nanoparticles on the transient liquid phase bonding of 304 stainless steel*. Journal of Materials Science & Technology, 2014. **30**(3): p. 259-262.
5. Kazazi, A. and A. Ekrami, *Corrosion behavior of TLP bonded stainless steel 304 with Ni-based interlayer*. Journal of Manufacturing Processes, 2019. **42**: p. 131-138.
6. Bakhtiari, R. and A. Ekrami, *The effect of gap size on the microstructure and mechanical properties of the transient liquid phase bonded FSX-414 superalloy*. Materials & Design, 2012. **40**: p. 130-137.
7. Pouranvari, M., A. Ekrami, and A. Kokabi, *Microstructure development during transient liquid phase bonding of GTD-111 nickel-based superalloy*. Journal of alloys and compounds, 2008. **461**(1-2): p. 641-647.
8. Jamaloei, A.D., A. Khorram, and A. Jafari, *Characterization of microstructure and mechanical properties of dissimilar TLP bonding between IN718/IN600 with BNi-2 interlayer*. Journal of Manufacturing Processes, 2017. **29**: p. 447-457.
9. Abdolvand, R., et al., *The effect of bonding time on the microstructure and mechanical properties of transient liquid phase bonding between SAF 2507 and AISI 304*. Journal of Manufacturing Processes, 2017. **25**: p. 172-180.
10. Idowu, O., N. Richards, and M. Chaturvedi, *Effect of bonding temperature on isothermal solidification rate during transient liquid phase bonding of Inconel 738LC superalloy*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **397**(1-2): p. 98-112.
11. LIN, T.-s., et al., *Effect of bonding parameters on microstructures and properties during TLP bonding of Ni-based super alloy*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012. **22**(9): p. 2112-2117.
12. Sajjadi, a., *Mechanical behavior of materials*. 2014: Ferdowsi university of Mashhad.



## Effect of alumina nanoparticles on the strain field distribution of carbon fiber-reinforced polymer nanocomposites

Mohammad Hassanzade<sup>1\*</sup>, Mohammadreza Farahani<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Mechanical Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

<sup>2</sup>School of Mechanical Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

\*mo.hassanzade.me@ut.ac.ir

### Abstract

In this study, the effect of adding alumina nanoparticles on the mechanical behavior and strain field distribution of carbon fiber-reinforced polymer (CFRP) composites were investigated. Composite laminates were fabricated with a fiber-to-resin weight ratio of 60:40 using SE-002 carbon fabric and CR122 epoxy resin. After preparing the reference samples,  $\gamma$ -phase alumina nanoparticles with various weight fractions were incorporated into the polymer matrix. The specimens were then subjected to uniaxial tensile loading, and the strain fields were analyzed using the Digital Image Correlation (DIC) technique. The tensile test results indicated an improvement in the mechanical performance of the fabricated specimens compared with those without alumina nanoparticles. The best mechanical performance was observed in specimens containing 0.5 wt% alumina nanoparticles. DIC analysis revealed that increasing the nanoparticle content led to a more uniform strain distribution and a reduction in local stress concentrations. Overall, the results of this study confirmed that the addition of alumina nanoparticles enhances the mechanical performance of carbon fiber-reinforced polymer composites.

### keywords

Alumina nanoparticles, Carbon fiber reinforced polymers, Digital Image Correlation, Tensile behavior

### 1. Introduction

Nowadays, with the rapid growth of composite materials and the increasing need to develop and utilize materials with specific mechanical strength, density, and other tailored properties for particular applications, these materials have been widely employed across numerous industries. In addition, the use of materials that are capable of reinforcing and enhancing the desired properties of composites is among the most common approaches during the fabrication process. This capability has been extensively applied in various fields and represents one of the key characteristics of composite materials [1–3]. Due to the wide range of properties that can be achieved through their design and manufacturing, composite materials have found extensive applications in diverse sectors such as biomedical engineering, automotive manufacturing, aerospace industries, and construction, and are now recognized as essential materials in these fields [4–6]. In recent years, with the advancement of knowledge on fiber-reinforced composites, the use of these materials has significantly increased in various industries, particularly in civil engineering. Among them, carbon fiber-reinforced composites (CFRPs) have been widely utilized in the construction of buildings and bridges [7]. These materials are composed of woven carbon fibers impregnated with a polymer resin, where the carbon fibers enhance properties such as tensile strength and fatigue resistance, while the resin provides protection against environmental factors such as moisture. These characteristics result in a material with a high strength-to-weight ratio and excellent durability, ultimately enabling its extensive application in construction [8–10]. Considering their remarkable durability, carbon fiber-reinforced composites have attracted significant attention in the construction of bridges and



large-scale infrastructure, which are often subjected to multiple loading conditions [11,12]. The incorporation of nanoparticles to compensate for certain limitations in composite materials and to enhance and improve the properties and performance of specimens is considered one of the effective approaches for material development in various industries such as aerospace and racing automobiles [13]. Nowadays, nanoparticles used in different industrial applications include a wide range of materials such as alumina, silica, nanoclay, carbon black, and many others, and they have been employed in a broad spectrum of fields [14–17]. Nanoparticles can be combined with various polymeric materials depending on the intended application; however, their incorporation has not been without challenges. During the process of adding nanoparticles into polymer matrices for the fabrication of polymer nanocomposites, several issues such as particle agglomeration and non-uniform dispersion often occur, which must be addressed to improve distribution and minimize particle clustering [18]. Considering the significant and influential properties of alumina nanoparticles as reinforcing agents, the use of this material has been shown to simultaneously improve mechanical properties such as tensile strength and flexural strength [19]. In the present study, these nanoparticles were employed to enhance the performance of CFRP composites. Research conducted by Marco Rallini and colleagues demonstrated that the addition of alumina nanoparticles to the matrix phase improved the mechanical properties of the material and enhanced the thermal properties of the composite, while also maintaining structural integrity after combustion by reducing the oxidation rate [20]. It has been observed that incorporating alumina nanoparticles into polymers leads to an increase in Young's modulus, thereby improving the material's stiffness [21]. Furthermore, studies have shown that the presence of these nanoparticles at a specific concentration increases the fracture toughness of the polymer material [22]. To evaluate the new mechanical properties resulting from the addition of nanoparticles to the materials, such as tensile strength, it was necessary to subject the newly fabricated specimens to tensile testing. One effective method for assessing the mechanical performance of the samples was the use of the Digital Image Correlation (DIC) technique. DIC is a powerful and effective method for investigating the mechanical behavior of materials and is considered a non-destructive testing technique, first introduced by Peters and Ronson [23]. This method can be employed to study the stress-strain behavior of materials, providing results with very high accuracy [24–26]. Among the studies conducted using the DIC technique, Cerbu and colleagues, for example, utilized it to determine the Poisson's ratio of composite materials and aluminum alloys [27]. In addition to strain behavior analysis, the DIC technique can also be applied to investigate and characterize crack initiation and propagation in specimens. Due to the high accuracy of this method, it is highly effective for evaluating the tensile properties of materials, and the results obtained through this technique are considered reliable [28–30]. The incorporation of alumina nanoparticles as a reinforcing phase in CFRP composites can be highly beneficial. When utilizing materials reinforced with alumina nanoparticles, having a proper understanding of their mechanical properties and the behavior of the fabricated composites under different loading conditions becomes critically important. In this study, an attempt was made to investigate the changes in the mechanical properties of specimens due to the addition of alumina nanoparticles by comparing carbon fiber-reinforced composite specimens under tensile loading with alumina nanoparticle-reinforced nanocomposites using the DIC technique.

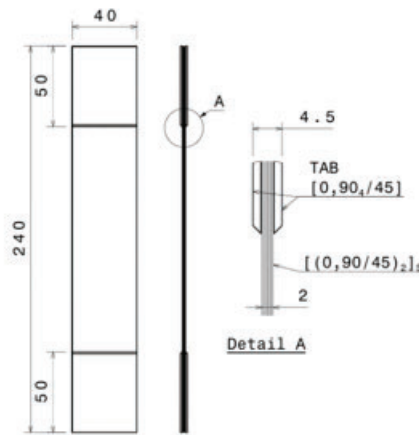
## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials and Specimen Preparation

For the purpose of this study, composite specimens with a lay-up sequence of  $[0,90/\pm 45]_{2S}$  made of carbon/epoxy were prepared, as illustrated in Fig 1. Initially, the laminates were fabricated as panels using SE-002 carbon fabric and CR122 epoxy resin, maintaining a fiber-to-resin weight ratio of 60:40. The laminates were produced by the hand lay-up technique on a glass plate and subsequently consolidated under a vacuum pressure of 0.7 bar. Curing was conducted at 50 °C for 8 hours. The composite panels were manufactured with dimensions of 30 × 100 cm and were subsequently trimmed using a water-jet cutting machine. The trimmed specimens had final dimensions of 40 × 240 mm. Since the thickness of each ply was 0.25 mm, the overall laminate thickness was 2 mm. During resin infusion, the fiber-to-resin weight ratio was carefully maintained at 60:40, indicating that 60% of the laminate weight consisted of carbon fabric, while the remaining 40% was epoxy resin. After fabrication, tabs with a thickness of 1.25 mm and a length of 50 mm were bonded to both ends of the panels, as illustrated in Fig 1. These tabs were fabricated from GFRP with a stacking sequence of  $[0,90/\pm 45]$ . The trimming of the specimens was carried out using abrasive water-jet cutting at a feed rate of 1 m/min. The specifications of the carbon fibers and fabric are summarized in Table 1, while the properties of the epoxy resin and hardener are provided in Table 2. Finally, to investigate the reinforcing effect of nanomaterials on the



mechanical properties of the fabricated composites, alumina nanoparticles with various weight fractions were incorporated into the polymer matrix. For the fabrication of the nanocomposite specimen,  $\gamma$ -phase aluminum oxide ( $Al_2O_3$ ) nanoparticles were employed, featuring a purity higher than 99%, spherical morphology, particle size below 20 nm, and a density of 3890 kg/m<sup>3</sup>. These nanoparticles were selected due to their excellent mechanical reinforcement capabilities and compatibility with epoxy matrices, ensuring uniform dispersion and optimal load transfer within the adhesive layer.



**Fig. 1. The technical drawing of the tested specimens.**

Fiber Type	Carbon/Carbon
Fiber Density (g/cm <sup>2</sup> )	1.78±0.01
Tensile Strength (MPa)	3800 – 4000
Tensile Modulus (GPa)	230
Carbon Content (wt %)	94.5
Wrap Yarn	3k
Fill Yarn	3k
Wrap Ends (Count/10 cm)	50
Fill Picks (count/10 cm)	50
Weave	Plain
Thickness (mm)	0.25
Weight (g/m <sup>2</sup> )	200

**Table 1. characteristics of carbon fibers**

Considering the 70:30 weight ratio of resin to hardener in the epoxy system, alumina nanoparticles were initially mixed with the resin and subsequently combined with the hardener to form the final mixture. For the preparation of the nanoparticle-dispersed resin, the weight fractions of the resin and nanoparticles were accurately measured using a digital balance with a precision of 0.01 g.

The mixture was then subjected to mechanical stirring for 15 minutes, followed by ultrasonic agitation for 30 minutes, to ensure a homogeneous dispersion of nanoparticles within the resin. Finally, the hardener was added to the resin–nanoparticle mixture to complete the sample preparation process. It is worth noting that the use of ultrasonic stirring caused a temperature rise in the solution, which in turn accelerated the curing process of the final mixture.



Biresin® CR122 Resin With Hardener Biresin® CH122-5	
Density (g/ml)	1.12
Tensile strength (MPa)	84
Tensile E-Modulus (MPa)	2,800
Tensile Elongation (at break) (%)	5.6
Flexural strength (MPa)	131
Flexural E-Modulus (MPa)	2,800
Compressive strength (MPa)	118
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.16
Shore hardness	D 86
Impact resistance (kJ/m <sup>2</sup> )	34
Heat distortion temperature (°C)	116

Table. 2. characteristics of resin

## 2. 2. Experimental Procedures

In this section mechanical behavior of the specimen will be examined. After the fabrication of the specimens, a random speckle pattern was applied to the specimen surfaces to enable digital image correlation (DIC) measurements. Prior to speckle application, the specimen surfaces were cleaned using a plastic brush and a dry cloth to remove any dust or contaminants. Subsequently, a thin layer of white paint was sprayed onto one surface of each specimen, followed by the deposition of black speckles. The black dots were generated by spraying black paint horizontally from a distance of 50 cm, resulting in a randomly distributed speckle pattern with individual speckle diameters smaller than 1.5 mm. An example of the prepared speckle pattern is presented in Fig 2.

In this stage, the specimens were subjected to uniaxial tensile loading. Initially, the composite specimens with a specified fiber-to-resin weight ratio of 60:40 were subjected to uniaxial tensile loading. Subsequently, the specimens reinforced with alumina nanoparticles at weight fractions of 0, 0.5, 1, 1.5, and 2 wt% were tested under the same loading conditions. In this section, the effect of nanoparticle content on the mechanical behavior of the specimens was investigated. A universal testing machine (STM-50) was employed for this purpose. The tensile tests were performed in accordance with the ASTM D3039 standard, under displacement control at a constant crosshead speed of 2 mm/min.



Fig. 2. Speckle pattern generated on the specimen surface for DIC analysis

For strain field measurement and deformation analysis using the Digital Image Correlation (DIC) technique, a monochrome camera (The Imaging Source DMK 33UX264) with a resolution of 5 megapixels and a global shutter, equipped with a 75 mm focal length lens, was utilized for image acquisition. The camera was positioned at a distance of 80 cm from the specimen surface, capturing approximately 15 cm of the specimen length within the field of view. Image acquisition was carried out using the IC Capture software, with the brightness set to 240, electronic gain to 3.4 dB, and exposure time adjusted to 1.34 s. The images were recorded at a rate of one frame per second and continued until specimen failure. The experimental setup including the cameras, lighting system, and universal tensile testing machine was configured as illustrated in Fig. 3.



Fig. 3. Schematic of the experimental setup used for tensile testing and digital image correlation (DIC)

## 3. Results, Discussion and Conclusions

### 3. 1. Results

This section presents the results obtained from the tensile tests and the analysis of the specimens using the DIC technique. Table 3 shows the results of the tensile loading tests for the specimens. In this part of the study, specimens were fabricated and tested for each specific weight percentage. Then, based on the average results obtained for each group, a comparison was made with the specimen without alumina nanoparticles, which was considered as the reference sample. It should be noted that the degree of data dispersion varied for each weight percentage, and the corresponding values for each specimen group are presented in the table.

Standard Deviation (N)	Change compared to reference specimen (%)	Failure load (N)	specimen
۴۸۰	-	15600	Nanocomposite 0 wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۶۱۰	۴/۴۹	16300	Nanocomposite ۰,۵wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۴۰۰	۱/۹۲	15900	Nanocomposite ۱wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۵۱۵	۰/۶۴	15۷۰۰	Nanocomposite ۱,۵wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۴۹۰	۲/۵۶	16000	Nanocomposite ۲wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Table 3. Tensile test results of specimens with different nanoparticle weight fractions



As shown in the table, for the specimens containing 0.5 wt% alumina nanoparticles, the average failure load increased by approximately 4.49% compared to the mean value obtained for the reference specimens. It should be noted, however, that the average value reported for the 0.5 wt% group showed a slight variation among the tested specimens. The same approach was applied for all other nanoparticle contents, where the mean and standard deviation values were calculated based on independent measurements. For the specimens containing 1 wt% alumina nanoparticles, the average failure load increased by approximately 1.92% compared to the reference group. However, when compared with the 0.5 wt% specimens, a slight decrease in the average failure load was observed. With further addition of nanoparticles, the improvement in the mean failure load continued to decline. Interestingly, at 2 wt% nanoparticle content, the average failure load increased again relative to the reference specimens.

Based on the analysis of the tensile test results, it was observed that the addition of alumina nanoparticles at lower concentrations led to a more significant improvement in the mechanical performance of the specimens. The ultimate tensile strength showed greater increase in samples containing lower nanoparticle contents, indicating the positive effect of more uniform dispersion and more efficient stress transfer within the composite matrix. This observation is consistent with the findings of Omrani et al. [31], who reported that the incorporation of approximately 0.5 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles resulted in superior enhancement of the mechanical properties compared to higher loadings such as 2 wt% and 5 wt%, where excessive nanoparticle content caused agglomeration and stress concentration regions, leading to a relative reduction in strength and stiffness. As can be seen, with the increase in the weight percentage of alumina nanoparticles up to about 0.5 wt%, the failure load of the specimens increased; however, with a further increase in the nanoparticle content, the failure load decreased. In the next part of this section, the images captured using the DIC technique for the specimens under tensile loading are analyzed. In Fig 4, the images captured by the camera for the specimen containing resin and carbon fibers along the X and Y axial directions are presented.

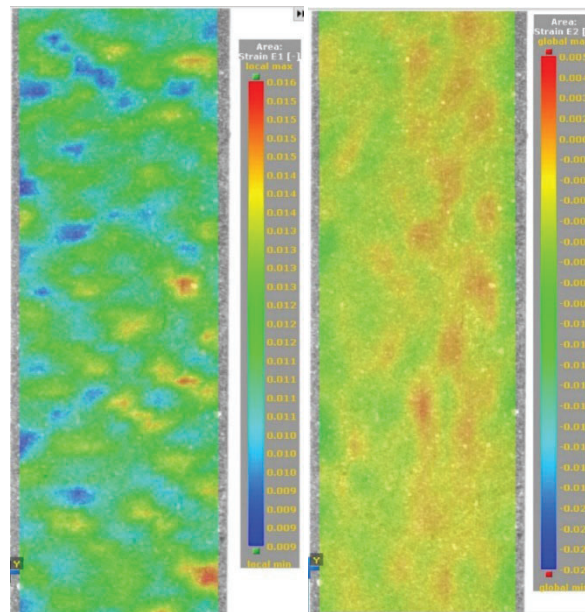


Fig. 4. Captured strain field images for the specimens with 0 wt% alumina nanoparticles.

In the next step, the images captured for the specimen containing 0.5 wt% of alumina nanoparticles are presented. All the strain field images were recorded in both the X and Y directions. In Fig 5 you can see the results of the tests of these specimens.

In this section, it is observed that in the specimens containing 0.5 wt% of nanoparticles, the strain distribution becomes more uniform compared to the previous case, and the intensity of localized strains is reduced. Moreover, the images

indicate that the mechanical behavior of the specimen has improved, and a delay in crack initiation is observed. In Fig 6 you can also see the results for the specimen containing ۱/۵ wt% of nanoparticles.

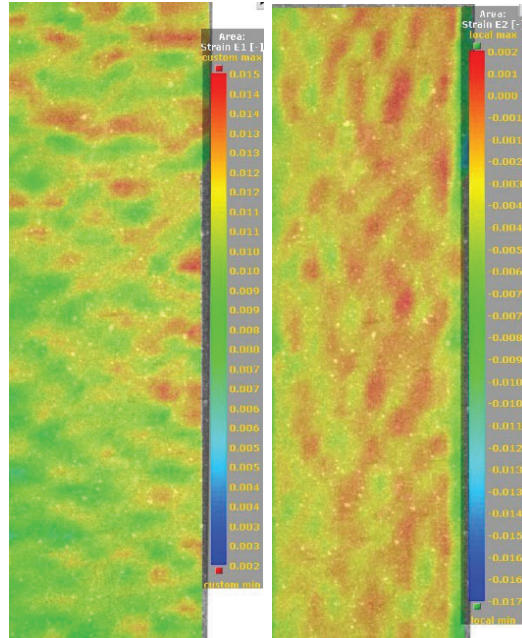


Fig. 5. Captured strain field images for the specimens with 0.5 wt% alumina nanoparticles.

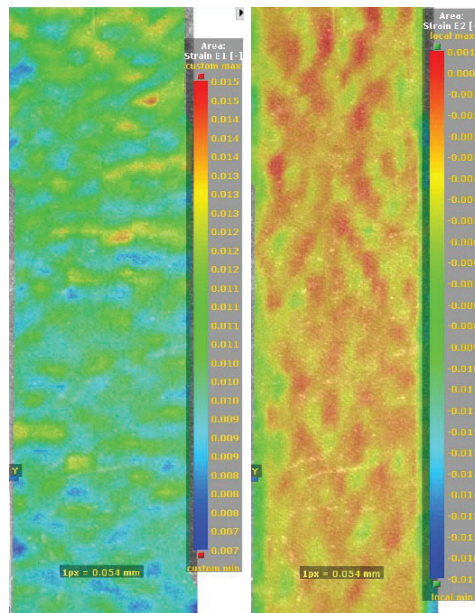


Fig. 6. Captured strain field images for the specimens with 1.5 wt% alumina nanoparticles.

In this case, the strain field becomes more homogeneous, and the regions with high strain are significantly reduced. This phenomenon can be attributed to the increased stiffness of the specimen, resulting in improved resistance to deformation. The results of the present study differ from those reported by Neelmani [32]. In Neelmani's work, an



increase in the weight fraction of alumina nanoparticles within an epoxy matrix led to improved mechanical properties of the resin, whereas no such enhancement was observed in the current study. This discrepancy can be attributed to the absence of a secondary reinforcement phase (carbon fibers) and to differences in the fabrication and nanoparticle dispersion procedures, which directly affect particle distribution uniformity and the stress-transfer mechanism within the composite structure.

In the specimens containing 2 wt% nanoparticles, the strain field becomes more uniform in both the X and Y directions, and the regions with high strain are significantly reduced. This indicates improved stress transfer within the matrix. As a result, the probability of crack initiation decreases, the mechanical behavior of the specimen is enhanced, the fatigue life is extended, and the stiffness of the specimen increases. However by comparing the results of DIC technique and tensile test it can be realized the specimens did not behave as it was demonstrated by the DIC technique. Based on the DIC strain maps obtained for all specimens, it was observed that with increasing alumina nanoparticle content, the strain fields became more uniform across the specimens. However, the mechanical properties measured under tensile loading did not follow the same trend as the DIC results. The highest tensile performance was recorded at 0.5 wt% alumina content. This discrepancy can be attributed to the agglomeration of nanoparticles at higher concentrations, which leads to localized stress raisers and limits the overall load-bearing capability of the composite [31].

### 3. 2. Conclusions

In this study, the effect of adding alumina nanoparticles on the mechanical behavior and strain field distribution of carbon fiber-reinforced polymer (CFRP) composites was investigated. The Digital Image Correlation (DIC) technique, as a precise and non-destructive method, was employed to analyze the strain fields in the specimens. The results demonstrated that the incorporation of alumina nanoparticles into the composite led to significant improvements in the mechanical behavior of the specimens, including increased tensile strength and enhanced fatigue life. Furthermore, it was shown that the presence of nanoparticles contributed to a more uniform distribution of the strain field and a reduction in localized stress concentrations. In addition, the nanoparticles improved stress transfer within the matrix, which ultimately reduced the probability of crack initiation and acted as an effective factor in enhancing the structural performance. The specimens containing 2 wt% alumina nanoparticles exhibited the most uniform strain distribution according to DIC analysis; however, the best mechanical performance was achieved at 0.5 wt%. Overall, the results of this research indicate that the use of alumina nanoparticles is an effective and practical approach to improving the mechanical properties and structural integrity of CFRP composites, making them suitable for applications requiring high durability and mechanical reliability. Moreover, one of the key points highlighted in this study is the importance of nanoparticle content in achieving optimal performance for specific applications. Careful selection of the nanoparticle content is necessary to ensure the best mechanical performance of the components. Choosing the appropriate amount of nanoparticles can create a desirable balance between stiffness, strength, and other mechanical properties. Furthermore, the observed enhancement in fatigue life and strain distribution indicates that nanoparticle reinforcement can significantly extend the fatigue life of components, which is particularly important in aerospace and automotive industries. Future research in this field could focus on investigating the synergistic effects of combining alumina nanoparticles with other commonly used reinforcing nanoparticles and on evaluating the long-term durability of the fabricated specimens.

### References

- [1] T G Y, M R S, K S, Madhu P, P S, Yogesha B. Polymer matrix-natural fiber composites: An overview. Cogent Engineering 2018;5:1446667..
- [2] Sherif G, Chukov D, Tcherdyntsev V, Torokhov V. Effect of Formation Route on the Mechanical Properties of the Polyethersulfone Composites Reinforced with Glass Fibers. Polymers (Basel) 2019;11.
- [3] Chukov D, Nematulloev S, Zadorozhnyy M, Tcherdyntsev V, Stepashkin A, Zhrebtsov D. Structure, Mechanical and Thermal Properties of Polyphenylene Sulfide and Polysulfone Impregnated Carbon Fiber Composites. Polymers (Basel) 2019;11.



- [4] Nachtane M, Tarfaoui M, Abichou M amine, Vetcher A, Rouway M, Aâmîr A, et al. An Overview of the Recent Advances in Composite Materials and Artificial Intelligence for Hydrogen Storage Vessels Design. *Journal of Composites Science* 2023;7.
- [5] Lunetto V, Galati M, Settineri L, Iuliano L. Sustainability in the manufacturing of composite materials: A literature review and directions for future research. *Journal of Manufacturing Processes* 2023;85:858–74.
- [6] Bhong M, Khan TKH, Devade K, Vijay Krishna B, Sura S, Eftikhaar HK, et al. Review of composite materials and applications. *Materials Today Proceedings* 2023.
- [7] Kiersnowska A, Fabianowski W, Koda E. The Influence of the Accelerated Aging Conditions on the Properties of Polyolefin Geogrids Used for Landfill Slope Reinforcement. *Polymers (Basel)* 2020;12.
- [8] Chalot A, Michel L, Ferrier E. Experimental study of external bonded CFRP-concrete interface under low cycle fatigue loading. *Composites Part B Engineering* 2019;177:107255.
- [9] Lee T, Jeong S, Woo U, Choi H, Jung D. Experimental Evaluation of Shape Memory Alloy Retrofitting Effect for Circular Concrete Column Using Ultrasonic Pulse Velocity. *International Journal of Concrete Structures Materials* 2023;17:13.
- [10] Cruz R, Correia L, Cabral-Fonseca S, Sena-Cruz J. Durability of bond of EBR CFRP laminates to concrete under real-time field exposure and laboratory accelerated ageing. *Construction and Building Materials* 2023;377:131047.
- [11] Li G, Li X, Fang C, Wang J, Liu R. Dynamic behavior of concrete-filled steel tube cantilever columns stiffened with encased carbon fiber reinforced plastic profile subjected to lateral impact load. *International Journal of Impact Engineering* 2023;177:104561.
- [12] Hadigheh SA, Ke F, Fatemi H. Durability design criteria for the hybrid carbon fibre reinforced polymer (CFRP)-reinforced geopolymer concrete bridges. *Structures* 2022;35:325–39.
- [13] Njuguna J, Pielichowski K, Alcock JR. Epoxy-Based Fibre Reinforced Nanocomposites. *Advanced Engineering Materials* 2007;9:835–47.
- [14] Kim BC, Park SW, Lee DG. Fracture toughness of the nano-particle reinforced epoxy composite. *Composite Structures* 2008;86:69–77.
- [15] Jain SK, Gupta R, Chandra S. Evaluation of acoustical characteristics of ultrasonic transducer backing materials at high hydrostatic pressures. *Ultrasonics* 1998;36:37–40.
- [16] Shukla DK, Kasisomayajula S V, Parameswaran V. Epoxy composites using functionalized alumina platelets as reinforcements. *Composites Science and Technology* 2008;68:3055–63.
- [17] Baller J, Becker N, Ziehmer M, Thomasse M, Zielinski B, Müller U, et al. Interactions between silica nanoparticles and an epoxy resin before and during network formation. *Polymer* 2009;50:3211–9.
- [18] Zunjarrao SC, Singh RP. Characterization of the fracture behavior of epoxy reinforced with nanometer and micrometer sized aluminum particles. *Composites Science and Technology* 2006;66:2296–305.
- [19] Pinto D, Bernardo LFA, Amaro A, Lopes S. Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites Using Alumina as Reinforcement - A Review. *Journal of Nano Research* 2015;30:9–38.
- [20] Rallini M, Natali M, Monti M, Kenny JM, Torre L. Effect of alumina nanoparticles on the thermal properties of carbon fibre-reinforced composites. *Fire Materials* 2014;38:339–55.
- [21] Fu S-Y, Feng X-Q, Lauke B, Mai Y-W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Compos Part B: Engineering* 2008;39:933–61.
- [22] Wetzel B, Rosso P, Hauptert F, Friedrich K. Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms. *Engineering Fracture Mechanics* 2006;73:2375–98.
- [23] Peters WH, Ranson WF. Digital Imaging Techniques In Experimental Stress Analysis. *Optical Engineering* 1982;21:213427.
- [24] Grytten F, Daiyan H, Polanco-Loria M, Dumoulin S. Use of digital image correlation to measure large-strain tensile properties of ductile thermoplastics. *Polymer Testing* 2009;28:653–60.
- [25] Godara A, Raabe D. Influence of fiber orientation on global mechanical behavior and mesoscale strain localization in a short glass-fiber-reinforced epoxy polymer composite during tensile deformation investigated using digital image correlation. *Composites Science and Technology* 2007;67:2417–27.

# iMat<sup>2025</sup>

The 14<sup>th</sup> International Conference on

**Metallurgy and Materials Engineering**

16 & 17 December 2025\ Tehran



چهاردهمین کنفرانس بین‌المللی  
مهندسی مواد و متالورژی ایران  
۲۵ و ۲۶ آذرماه ۱۴۰۴ / تهران

- [26] Han Y, Rogalsky AD, Zhao B, Kwon HJ. The application of digital image techniques to determine the large stress–strain behaviors of soft materials. *Polymer Engineering & Science* 2012;52:826–34.
- [27] Abanto-Bueno J, Lambros J. Investigation of crack growth in functionally graded materials using digital image correlation. *Engineering of Fracture Mechanics* 2002;69:1695–711.
- [28] Gao G, Yao W, Xia K, Li Z. Investigation of the rate dependence of fracture propagation in rocks using digital image correlation (DIC) method. *Engineering of Fracture Mechanics* 2015;138:146–55.
- [29] Sun G, Liu X, Zheng G, Gong Z, Li Q. On fracture characteristics of adhesive joints with dissimilar materials – An experimental study using digital image correlation (DIC) technique. *Composite Structures* 2018;201:1056–75.
- [30] Quanjin M, Rejab MRM, Halim Q, Merzuki MNM, Darus MAH. Experimental investigation of the tensile test using digital image correlation (DIC) method. *Materials Today Proceedings* 2020;27:757–63.
- [31] Omrani A, Simon L, Rostami A. The effects of alumina nanoparticle on the properties of an epoxy resin system. *Materials Chemistry and Physics* 2009;114:145–50.
- [32] Neelmani, Velmurugan R, Jayaganthan R, Sarathi R, Suematsu H. Investigation of surface strain by digital image correlation and charge trap characteristics of epoxy alumina nanocomposites. *Nano Express* 2020;1:10043.

## رفع عیب Micro/Macro shrinkage از قطعه بازوئی چرخ 405 از جنس چدن داکتیل GGG40

مرتضی طهرانی<sup>۱</sup>، الهه قاسمی کلاگری<sup>۲</sup>، مصطفی ابادری<sup>۳</sup>، سید علی زرین کیا<sup>۴</sup>، مهدی زارع<sup>۵</sup>

- ۱- کارشناسی ارشد مهندسی مواد - مدیر تحقیق و توسعه شرکت فولادین ذوب آمل
  - ۲- کارشناسی مهندسی مواد - کارشناس مهندسی شرکت فولادین ذوب آمل
  - ۳- کارشناسی ارشد مهندسی مواد - کارشناس تحقیق و توسعه شرکت فولادین ذوب آمل
  - ۴- کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک - کارشناس تحقیق و توسعه شرکت فولادین ذوب آمل
  - ۵- کارشناسی ارشد مهندسی مواد - کارشناس تحقیق و توسعه شرکت فولادین ذوب آمل
- E-mail: mehdi.zare@fzaco.com

### چکیده

در این مقاله عوامل تشکیل عیوب ناشی از انقباض مذاب (Micro/Macro shrinkage) و راه های برطرف کردن آن در قطعه ریخته گری بازوئی چرخ از جنس چدن داکتیل GGG40 که در صنایع اتومبیل سازی مورد استفاده قرار می گیرد، بررسی شد. قطعه مذکور در خط قالبگیری هانزبرگ به روش ریخته گری ماسه تر<sup>۱</sup> تولید شد که حاوی میزان قابل توجهی حفرات ریز انقباضی در ناحیه سینی و حفرات درشت انقباضی در ناحیه اتصال قطعه به گلوئی تغذیه بود. به منظور رفع این عیوب، ابتدا با استفاده از شبیه سازی فرآیند ریخته گری با استفاده از نرم افزار SUT CAST، مدول قطعه و محل های مستعد تشکیل عیوب شناسایی شد. سپس با تغییر ابعاد گلوئی و دستیابی به مقدار بهینه کربن معادل با استفاده از دیاگرام فازی Fe-C، عیب ماکرو کشیدگی و همچنین با دستیابی به مقدار بهینه جوانه زا سیلیسی، عیب میکرو کشیدگی برطرف شد.

کلمات کلیدی: چدن داکتیل، میکرو و ماکرو کشیدگی، نرم افزار SUT CAST، کربن معادل

### ۱. مقدمه

کلمه "انقباض (shrinkage)" در تعریف تعداد زیادی از عیوب ریخته گری ظاهر می شود. انقباض مذاب در ریخته گری عبارت است از: میزان تغییر ابعادی در واحد طول قطعه ریخته گری که در قالب خنک و پس از خارج کردن از قالب تا دمای اتاق سرد می شود. در ریخته گری سه نوع مختلف انقباض وجود دارد که عبارت اند از:

- انقباض مایع (Liquid shrinkage): که به کاهش حجم فلز مایع هنگام سرد شدن اشاره دارد.
  - انقباض انجمادی (Solidification shrinkage): که عبارت است از کاهش حجم فلز از ابتدا تا انتهای انجماد.
  - انقباض جامد (Solid shrinkage): شامل کاهش حجم فلز در حالت جامد تا دمای اتاق [۱].
- در صورتی که مذاب موجود نتواند این کاهش حجم را جبران کند، حفرات انقباضی به وجود می آیند [۲]. عمده ترین عیوبی که از انقباض حین انجماد بوجود می آید عبارتند از:

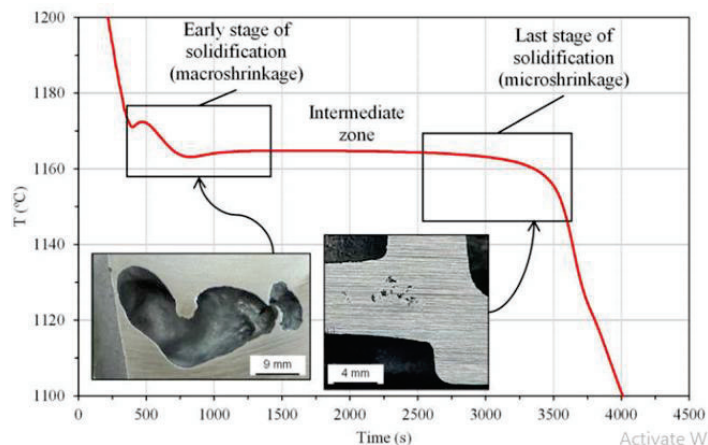
- کشیدگی (macro shrinkage-primary shrinkage): که به شکل یک منطقه متمرکز شده از یک تک حفره انقباضی با شکل نامنظم و سطح ناهموار در نظر گرفته می شود. اغلب در قسمت های مرکزی بخش های ضخیم قطعات، اتصالات، گوشه ها و یا قسمت های بالایی تغذیه و بیشتر در فلزات با دامنه انجماد کوتاه رخ می دهد که به شکل انقباض لوله ای (Shrinkage Pipe) و کشیدگی سطحی (Caved Surface) ظاهر می شود. انقباض

<sup>1</sup> Green sand casting

اولیه (macro shrinkage) در مراحل اولیه انجماد با کسر جامد کم در نواحی مختلف ریخته گری رخ می دهد و معمولاً با تغذیه توسط فیدرها<sup>۲</sup> جبران می شود [۳].

• حفرات ریز انقباضی (micro shrinkage): که شامل حفرات ریز سوزنی شکل به صورت نقطه چین هایی با فاصله کم از یکدیگر مشاهده می شود و بیشتر در فلزات با دامنه انجماد طولانی و معمولاً پس از ماشینکاری شناسایی می شوند. هنگامی که مذاب نتواند از طریق ذوب اطراف خود تغذیه شود (مذاب بین دندریت ها محصور شده و حین انجماد دچار کاهش حجم شده و مذاب اطراف نیز نتواند عمل ذوب رسانی را انجام دهند)، فشار مذاب به سرعت شروع به کاهش کرده و هنگامی که به یک مقدار بحرانی در دمای ثابت برسد، حفرات ریز انقباضی در آن نواحی مسدود تشکیل می شود. این عیب ممکن است به سختی توسط چشم غیر مسلح شناسایی شود اما تاثیر آن بر شکست قطعه بسیار حیاتی است [۴]، [۵]. به دلیل تمرکز تنش در نواحی اطراف این عیب، عمر خستگی در قطعات کاهش می یابد [۶]، [۷].

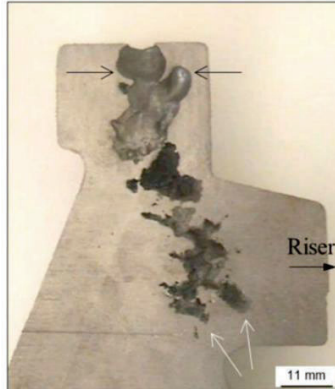
انقباض اولیه در مراحل اولیه انجماد و در نواحی مختلف ریخته گری رخ می دهد و معمولاً با تغذیه توسط فیدرها جبران می شود. برعکس، انقباض ثانویه در آخرین مرحله انجماد رخ می دهد، زمانی که بیشتر مذاب به جامد تبدیل شده و فقط انبساط گرافیت می تواند آن را جبران کند [۱]. شکل ۱ تفاوت در مورفولوژی مربوط به عیوب مختلف تشکیل شده در مراحل مختلف انجماد را نشان می دهد.



شکل ۱. نمونه ای از منحنی خنک کننده به دست آمده در مرکز یک قطعه چدن داکتیل استوانه ای با مدول حرارتی حدود ۴ سانتی متر که مناطق انجماد برای تشکیل برای عیوب انقباض اولیه و ثانویه نشان داده شده است [۱].

با توجه به شکل بالا، انقباض اولیه عموماً منجر به حفره های بزرگ و صاف می شود، در حالی که انقباض ثانویه مورفولوژی های دندریتی را نشان می دهد. این تفاوت در مناطقی که انقباض برای مدت طولانی عمل می کند تشدید می شود. شکل ۲ قطعه ریخته گری چدن داکتیل را با یک حفره انقباضی بزرگ نشان می دهد که به دلیل خطا در طراحی سیستم راهگامی و عدم تغذیه گذاری مناسب به وجود آمده است. بنابراین، خود قطعه ریخته گری به عنوان یک تغذیه عمل کرده است (سمت راست شکل ۲). باید توجه داشت که سطح داخلی حفره ها از ظاهری صاف (فلش های سیاه در قسمت بالایی شکل ۲ به سطحی نامنظم در ناحیه میانی تبدیل و در نهایت سطح حفره دندریتیک می شود (فلش های سفید در قسمت پایین شکل ۲) [۱].

<sup>2</sup> Feeder/Riser



شکل ۲. تشکیل عیب کشیدگی در مقاطع با مدول حرارتی بالا [۱].

در ادامه هر یک از عیوب به طور مستقل مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### ۱.۱. انقباض اولیه (macro shrinkage)

دو ویژگی مهم انقباض اولیه عبارتند از: (۱) حفره‌ها عمدتاً در گرمترین مناطق ریخته‌گری قرار دارند و (۲) سطوح داخلی آنها صاف است همچنین بسته به ویژگی‌های انجماد آلیاژ ریخته‌گری ممکن است دندریت نیز وجود داشته باشد. به دلیل این ویژگی‌های مورفولوژیکی، انقباض اولیه شبیه به سوراخ‌های گازی به نظر می‌رسد. همچنین ممکن است انقباض اولیه به شکل فرورفتگی در سطح قطعه ریخته‌گری باشد که «انقباض دیواره<sup>۲</sup>» نیز نامیده می‌شود، و ممکن است حاوی یک قطره فسفید یا فلز تقریباً کروی باشد [۱]. در شکل ۳ یک نمونه از این عیوب نشان داده شده است.



شکل ۳. عیوب انقباض اولیه موجود در (a) تغذیه چدن خاکستری، (b) میل لنگ از جنس چدن داکتیل که بدون افزودن ماده جوانه‌زا ریخته‌گری شده است (انبساط گرافیت کم)، (c, d) دو قطعه ریخته‌گری شده از جنس چدن خاکستری با انقباض دیواره به عنوان فرورفتگی‌های حاوی قطرات فسفید [۱]

رگوردوزا [۸] در کار خود، تشکیل انقباض ماکرو و میکرو در SGI<sup>۴</sup> را با استفاده از یک ریخته‌گری آزمایشی از طریق اتصال یک بخش نازک به یک بخش سنگین (به طوریکه پس از پر کردن قالب‌ها، قسمت نازک به عنوان تغذیه عمل می‌کند) را مورد بررسی قرار داد. اثرات کربن معادل و افزودن جوانه‌زا سیلیسی تا ۰.۲۰ درصد وزنی بر روی حفره‌های انقباض بررسی شد که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

<sup>3</sup>Wall shrinkage

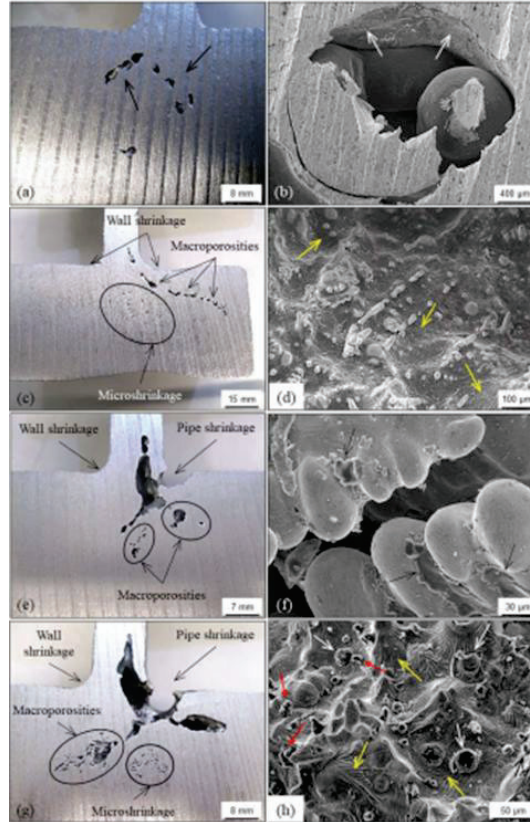
<sup>4</sup>Spheroidal Gray Iron



جدول ۱. ویژگی های عیوب مختلف انقباضی مشاهده شده در چهار آلیاژ چدن داکتیل با محتوای کربن معادل و جوانه زا متفاوت [۸].

composition	inoculation	pipe	wall	microporosity	micro shrinkage
hypereutectic	Yes	No defect	No defect	continuous graphite layers on smooth surfaces	No defect
	No	No defect	Yes	continuous graphite layers on rounded dendrites	continuous graphite layers on sharp dendrites
hypoeutectic	Yes	Smooth surfaces	Yes	continuous graphite layers on rounded dendrites graphite nodules together with rounded dendrites	No defect
	No	Smooth surfaces	Yes	Discontinuous graphite layers on rounded dendrites	Discontinuous graphite layers on rounded dendrites shrunk surfaces on dendrites

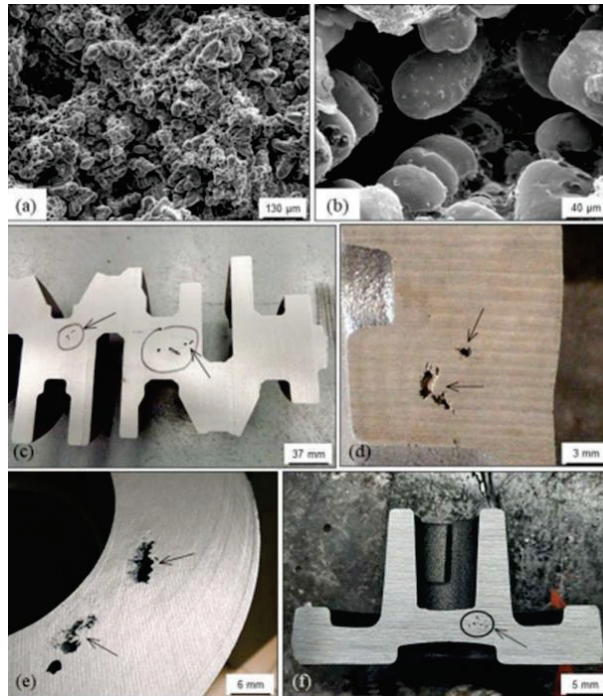
حفره های انقباضی به وضوح در ریخته گری های تولید شده با ترکیب هیپوپوتکتیک ظاهر می شوند اما مطابق نتایج بدست آمده از آزمایش ایشن، کربن معادل بالا، تشکیل حفره های انقباضی را به حداقل می‌رساند (شکل ۴). علاوه بر این، نشان داده شد که تلقیح جوانه زا، اثری بر روی حفره های انقباضی اولیه (ماکرو کشیدگی) ندارد. باید توجه داشت که تخلخل های درشت نشان داده شده در شکل ۴ دارای برآمدگی های گرد شبیه به آنچه در شکل ۴ نشان داده شده است، می باشد. همچنین انتهای دندریتهای موجود در همه تخلخل های درشت گرد بود، که نشان می‌دهد این حفره‌ها قبل از مرحله نهایی انجاماد شروع به رشد کردند. در همه موارد، حفره های ناشی انقباض در منطقه تغییر مقطع بین ناحیه ضخیم و ناحیه نازک (گلوبی تغذیه) قرار دارند (شکل ۴). علاوه بر این، در همه نمونه های ماکرو تخلخل، لایه‌های گرافیتی رسوب‌شده بر روی دندریتهای آستنیت یافت شد، که برای دو آلیاژ هایپریپوتکتیک به صورت پیوسته (فلش‌های سفید در شکل ۴ و فلش‌های زرد در شکل ۴) و هیپوپوتکتیک، به صورت تکه تکه بودند (فلش‌های سیاه در شکل ۴ و فلش قرمز در شکل ۴). همچنین ندول های گرافیت روی سطوح داخلی (فلش‌های سفید در شکل ۴) در آلیاژهای هیپوپوتکتیک قرار می‌گیرند. باید توجه داشت که ریز چین و چروک ها (فلش‌های زرد در شکل ۴) فقط در دندریتهایی که در آلیاژهای هیپوپوتکتیک تلقیح نشده ایجاد شده اند، دیده شد که احتمالاً به دلیل انقباض شدید مذاب است [۸].



شکل ۴. عیوب مختلف انقباض یافت شده در ریخته‌گری‌های آزمایشی چدن داکتیل تولید شده با (a,b) آلیاژ هایپرپوتکتیک تلفیح‌شده. (c,d) آلیاژ هایپرپوتکتیک تلفیح نشده. (e,f) یک آلیاژ هیپوپوتکتیک تلفیح شده؛ (g,h) یک آلیاژ هیپوپوتکتیک تلفیح نشده [۸].

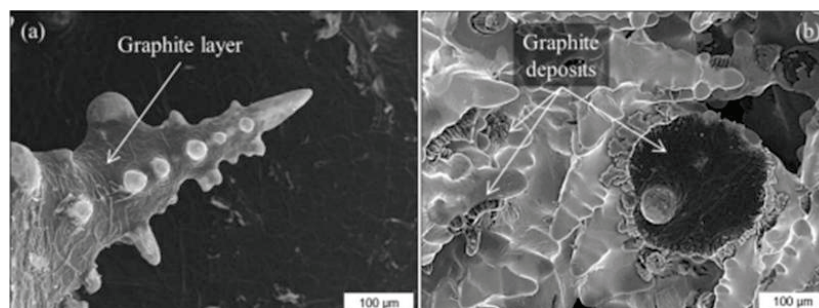
## ۱.۲ انقباض ثانویه (micro shrinkage)

انقباض ثانویه شامل حفره‌هایی است که به وضوح به ریزساختار مرتبط هستند و اغلب مورفولوژی دندریتی را در سطوح داخلی خود نشان می‌دهند (شکل ۵). که به خاطر کمبود مذاب در آخرین نواحی انجماد در مقیاس کم است. بنابراین با مشکل کمبود مذاب برای جبران انقباض مرتبط است. اگرچه ممکن است این نقص در نواحی داغ ریخته‌گری که به درستی با مذاب تامین نمی‌شوند نیز مشاهده گردد (شکل ۵). انقباض ثانویه می‌تواند منجر به انقباض ریز در تمام نواحی که در آخرین لحظه منجمد می‌شوند بشود و بسیار شبیه به ریزتخلخل است. هنگامی که حفره‌ها در ابعاد میلی‌متر باشند، به صورت گروهی از حفره‌های کوچک دیده می‌شوند که معمولاً یک ناحیه اسفنجی با اندازه‌های مختلف (شکل ۵) و یا یک ناحیه با شکل نامنظم را تشکیل می‌دهند (شکل ۵). این دو مورفولوژی مختلف حفرات (درشت حفرات و ریز حفرات) احتمالاً به دلیل مرحله انجماد است که در آن انقباض شروع به شکل‌گیری می‌کند [۱].



شکل ۵. تصاویر SEM از سطوح داخلی نقص انقباض ثانویه که در ریخته‌گری چدن داکتیل یافت می‌شود. (c,f) عیوب واقع در آخرین نواحی انجماد [۱].

در آخرین مرحله انجماد چدن‌ها، رسوب گرافیت باید کمبود مذاب در تغذیه را جبران کند. بر این اساس، رگوردوزا [۸]، تخلخل‌های ریز انقباضی را فقط در قالب‌هایی که جوانه‌ها اضافه نشده بودند مشاهده کرد. برخلاف انتظار، او همچنین گزارش داد که کربن معادل عملاً هیچ تأثیری بر چنین انقباضی ندارد. در حالی که *micro shrinkage* همیشه حفره‌های دندریتی را نشان می‌دهد، او دریافت که گسترش لایه گرافیت بر روی سطوح داخلی و وضوح نوک دندریت با محتوای کربن معادل افزایش می‌یابد که یک نمونه از آن در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶. ویژگی‌های سطوح داخلی تخلخل‌های ریز انقباضی که در قالب‌هایی که جوانه‌ها اضافه نشده یافت می‌شوند (a) هایپریوتکتیک و (b) ترکیب هایپویوتکتیک [۸].

به طور کلی، عوامل متعددی از قبیل استفاده از جوانه‌های زیاد [۹] هدایت حرارتی بالای فلز، هدایت حرارتی کم قالب، دمای بالای ذوب و بارریزی، دمای بالای قالب، سرعت بالای انجماد، عدم تغذیه‌گذاری [۱۰]، قرارگیری تغذیه در مکان نامناسب و عدم طراحی مناسب تغذیه‌گذاری در تشکیل انقباض موثر هستند. در برخی مواقع طراحی نامناسب سیستم راهگاهی نیز می‌تواند منجر به حفرات ریز انقباضی شود. به عنوان مثال کرمان پور<sup>۵</sup> و همکاران توسط یک نوع نرم افزار شبیه

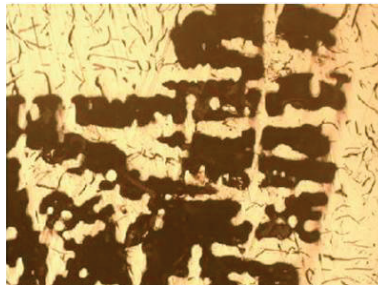
<sup>5</sup> Kermanpur



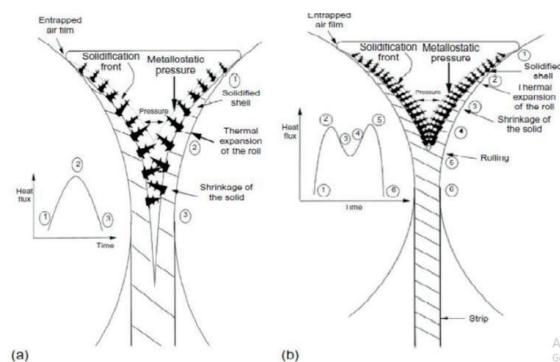
سازی نشان دادند که با اصلاح سیستم راهگامی و گیت های ورودی مذاب به حفره قالب می توان تلاطم و جذب هوا در قالب را کاهش داد و در نتیجه حفرات ریز انقباضی را حذف کرد [۱۱]. مدرسی و همکاران در کار خود، تاثیر کاهش مدول گردن تغذیه در محل تماس با قطعه بر روی عیب حفرات ریز انقباضی در یک نوع قطعه فلاپویل مورد استفاده در خودروسازی از جنس چدن خاکستری را بررسی کردند.

### ۱.۳. تاثیر ابعاد تغذیه بر حفرات انقباضی

شکل ۷ تصویر میکروسکوپی از حفرات ریز انقباضی تشکیل شده در زیر گردن تغذیه را نشان می دهد. همچنین در شکل ۸ مراحل تشکیل عیب حفرات ریز انقباضی به صورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۷. تصویر میکروسکوپ نوری از حفرات ریز انقباضی تشکیل شده در زیر گردن تغذیه قطعه چدن خاکستری [۱۲].

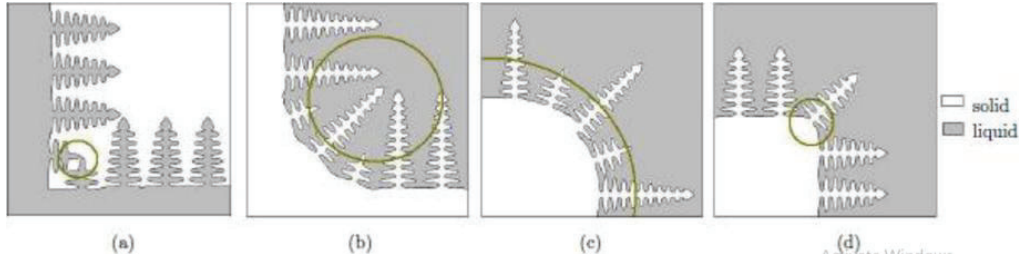


شکل ۸. شماتیک عمق تشکیل حفرات ریز انقباضی در ضخامت های مختلف گردن تغذیه a. گردن تغذیه ضخیم b. گردن تغذیه باریک [۱۲].

با کاهش ضخامت گردن تغذیه در شکل سمت راست نسبت به شکل سمت چپ، حرارت از قطعه به بالای گردن تغذیه منتقل شده است. انتقال حرارت از گردن تغذیه به قالب ماسه ای بیشتر از انتقال حرارت از تغذیه به گردن تغذیه است [۱۲]. بنابراین دما در نزدیکی گردن تغذیه افزایش یافته تا به دمای بالاتر از دمای انجماد، قبل از انجماد فلز برسد. با گرم ماندن تغذیه، بین ماسه و مذاب موجود در گردن تغذیه تعادل گرمایی بوجود می آید. بنابراین انتقال حرارت از گردن تغذیه کمتر شده و همواره گرم می ماند. حال هرچه ضخامت گردن تغذیه بیشتر شود منجر به تمرکز حرارتی بیشتر در فصل مشترک گردن تغذیه با قطعه می شود [۱۳].

حفرات انقباضی معمولا در طول تکامل جبهه انجماد به شکل انقباضات ماکروسکوپی و میکروسکوپی تشکیل شده و در طول منطقه تمرکز حرارتی (hot spot) به داخل مایع نفوذ کرده و در امتداد محور اصلی آن همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است واقع می شوند. واضح است که عرض منطقه ای که دندریت های در حال رشد هستند بر توزیع و مورفولوژی تشکیل این انقباضات موثر اند. همچنین باید اضافه کرد که علاوه بر ضخامت قطعه، جبهه انجماد نیز بر توزیع عیوب حول منطقه داغ تاثیر گذار است. با توجه به شکل ۹ هنگامی که میانگین انحنای فصل مشترک جامد/مذاب منفی یا اصطلاحا مقعر باشد احتمال تشکیل انقباض حداقل است. در حالی که شکل های شکل ۹ نشان می دهد که اگر این فصل مشترک، مثبت یا به عبارتی محدب باشد در حین پیشروی فصل مشترک دندریت های جامد در هم می شکنند و احتمال تشکیل حفرات ریز انقباضی زیاد

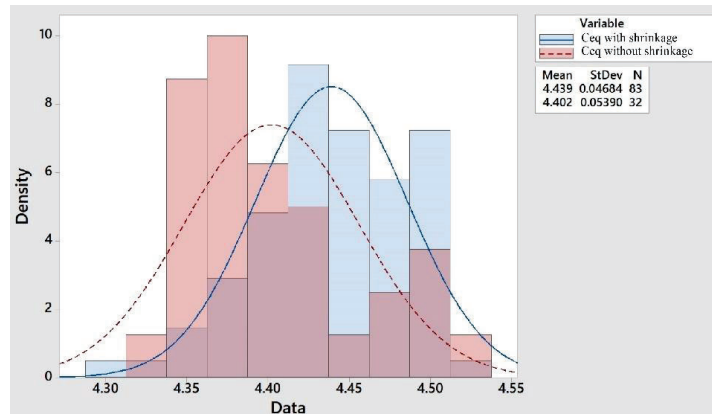
می‌شود. از طرفی اگر سرعت سرد شدن زیاد باشد سبب افزایش سرعت پیشروی فصل مشترک جامد/مذاب شده که منجر به عدم رسانی در اثر کمبود زمان به مناطق بین دندردیتی شده و حفرات ریز انقباضی بوجود می‌آید. اگر سرعت حرکت فصل مشترک جامد/مذاب ثابت باشد توانایی مذاب رسانی به مناطق مستعد به تشکیل حفرات ریز انقباضی به وسیله گرازیان دمایی افزایش می‌یابد [۱۲].



شکل ۹. نمایش شماتیک رشد دندردیت های جامد در مذاب با جهت گیری های مختلف a,b: انحنا منفی (فصل مشترک مقعر) c,d: انحنا مثبت (فصل مشترک محدب) [۱۲].

## ۲. روش پژوهش

با توجه به وجود عیوب میکرو و ماکرو کشیدگی در قطعه مذکور، ابتدا سعی شد تا با بررسی کربن معادل های مختلف، آنالیز مناسب تعیین شود. لذا در شکل ۱۰ هیستوگرام کربن معادل ۱۱۵ قطعه با سیستم راهگامی و شرایط ذوب ریزی یکسان نشان داده شده است. سپس با طراحی سیستم راهگامی مناسب با استفاده از اطلاعات بدست آمده از نرم افزار شبیه سازی SUTCast6 مانند مدول قطعه، منطقه داغ ۷ و حفرات ریز ۸، عیب ماکرو کشیدگی سعی شد تا عیب ماکرو کشیدگی به درون تغذیه منتقل شود. همچنین با استناد به مطالب گفته شده [۸]، سعی شد تا با افزایش انبساط حجمی گرافیت از طریق افزایش درصد جوانه زا از ۰.۱۷wt% به ۰.۱۷wt% عیب میکرو کشیدگی نیز برطرف شود.



شکل ۱۰. هیستوگرام کربن معادل قطعات با و بدون عیب ماکرو کشیدگی.

با توجه به شکل بالا، با دور شدن محدوده کربن معادل از نقطه یوتکتیک، احتمال تشکیل عیب ماکرو کشیدگی بالاتر می‌رود و به طبع آن، درصد گرافیت اولیه نیز بیشتر می‌شود که منجر به افت خواص مکانیکی قطعه خواهد شد. لذا سعی شد تا علاوه بر انتخاب آنالیز مناسب، با طراحی سیستم راهگامی جدید با استفاده از نرم افزار شبیه سازی SUT Cast، میزان حساسیت به آنالیز شیمیایی کاهش و عیوب انقباضی به طور کامل برطرف شود.

<sup>6</sup> Sharif University Of Technology

<sup>7</sup> Hot spot

<sup>8</sup> Porosity

## ۱.۲ ذوب سازی

آنالیز شیمیایی و همچنین مشخصات مکانیکی و ساختاری قطعه بازوئی چرخ از جنس چدن داکتیل GGG40 به ترتیب در جدول ۲ و جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۲. آنالیز شیمیایی بازوئی چرخ (چدن داکتیل) بر حسب درصد وزنی.

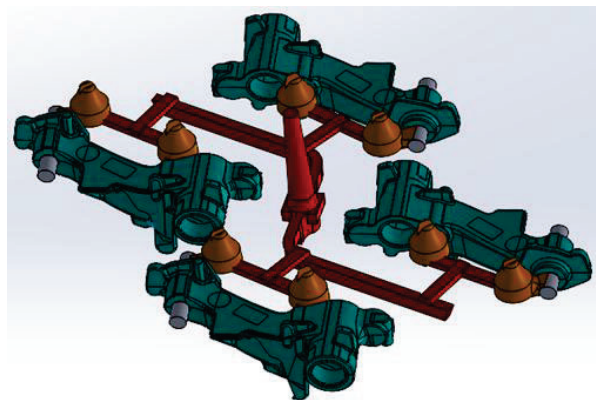
عنصر	C	Si	Mn	P	S	Cr	Pb	Ni	Al	Cu	Sn	Mg	Ce
%wt	3.54	2.56	0.2907	0.02	0.015	0.05	0.001	0.02	0.0139	0.1	0.01	0.044	4.39

جدول ۳. مشخصات مکانیکی و ساختاری بازوئی چرخ.

Impact test (j/cm <sup>2</sup> )	Elongation	Tensile strength (Mpa)	Hardness (HB)	ferrite	carbide	sphericity	nodule count
≥12	≥12%	≥420	156-197	≥75%	2% ≥	>95%	100-150

با توجه به شکل ۱۰، سعی شد تا کربن معادل قطعه مذکور در بازه 4.30-4.402 (نزدیک نقطه یوتکتیک و بدون کشیدگی) انتخاب شود. مذاب توسط کوره القایی ۱۲ تن با فرکانس متوسط تهیه شد. دمای ذوب حین قالبگیری  $1410 \pm 30^\circ\text{C}$  در نظر گرفته شد که توسط پورینگ تمام اتوماتیک درون قالب به روش ثقلی ریخته شد. فرآیند قالبگیری ماسه تر توسط خط قالبگیری هانزبرگ ساخت کشور ایتالیا انجام گرفت. ترکیب ماسه سیلیسی قالبگیری شامل ماسه برگشتی از خط، ماسه نو، بنتونیت، پودر زغال و آب بود.

شکل ۱۱، شماتیک مدل قطعه ذکر شده را نشان می دهد. همانطور که از شکل زیر پیدا است، قالب به صورت ۴ کوپته بوده و برای هر قطعه، ۲ تغذیه بطری شکل طراحی شد که در ناحیه با بزرگترین مدول تعبیه شده است. مراحل تعیین ابعاد تغذیه بطری شکل نیز در ادامه توضیح داده خواهد شد. همچنین جوانه زنی به روش استریم<sup>۹</sup> با استفاده از جوانه زا فروسیلیسیم (69.8%wt Si-1.35%wt Zr) و به میزان 0.16%wt ذوب موجود در قالب صورت گرفت.



شکل ۱۱. شماتیک مدل بازوئی چرخ همراه با سیستم راهگاهی.

## ۳.۲ طراحی سیستم رهگاهی

<sup>9</sup> stream inoculation

تغذیه‌ها از لحاظ هندسی به سه دسته استوانه‌ای، کروی (برای قطعات ریختگی تولید شده به روش قالبگیری عمودی) و بطری شکل تقسیم می‌شوند. تغذیه بطری شکل با راندمان بالای 40٪، بهترین گزینه برای قطعات ریختگی تا وزن زیر 100kg است. در ادامه مراحل طراحی تغذیه بطری شکل برای قطعه مذکور توضیح داده خواهد شد. مشخصات قطعه مورد نظر در جدول زیر نشان داده شده است:

جدول ۴. مشخصات قطعه بازویی چرخ.

Vc	mc	ρc	Ms	α
1285.5cm <sup>3</sup>	8.8kg	6.85gr/cm <sup>3</sup>	1.2cm	0.04

به طوریکه که Vc حجم قطعه، mc وزن قطعه، ρc دانسیته قطعه، Ms مدول قطعه و α ضریب انقباض حجمی قطعه است. حجم و وزن قطعه توسط نرم افزار solid works و همچنین مدول و ضریب انبساط حجمی قطعه توسط نرم افزار SUT Cast و به ترتیب براساس رابطه ۱ و ۲ بدست آمدند.

$$M_s = \exp\left[\frac{1}{b}(\ln t_f - \ln a)\right] \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\rho_s - \rho_p}{\rho_p} \quad (2)$$

به طوریکه که ρc دانسیته در دمای انجماد (Ts) زمانی که کل قطعه منجمد شود، و ρp دانسیته در دمای ذوب (Tp) یا همان دمای اولیه مذاب است.

در ابتدا حجم کل تغذیه (Vf) طبق رابطه زیر بدست می‌آید:

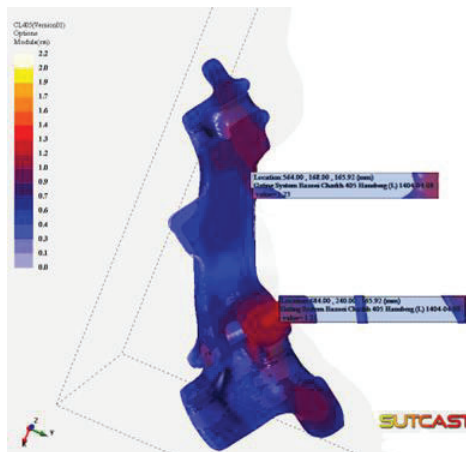
$$V_f = \frac{\alpha}{e-\alpha} V_c = 142.83 \text{Cm}^3 \quad (3)$$

به طوریکه e بازده تغذیه (۰.۴) است.

سپس طبق رابطه زیر، جرم تغذیه بدست می‌آید:

$$m_r = \rho_c V_f = 978.39 \text{gr} \quad (4)$$

با توجه به شبیه سازی قطعه بدون تغذیه (شکل زیر)، مشخص شد دو ناحیه از قطعه، بزرگترین مدول (مدول سینی و بروج) را دارند. لذا منطقی است تا حجم تغذیه تقسیم و در این دو ناحیه به قطعه متصل شوند. با استناد به فرمول های گفته شده، برای هر قطعه دو تغذیه به جرم 489.2gr طراحی خواهد شد.



شکل ۱۲. مناطق با مدول بالا.

حال با استفاده از جدول ۵ قطر بالایی و پایینی تغذیه بطری شکل بدست می‌آید:

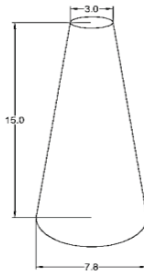
جدول ۵. ابعاد قطر بالایی تغذیه بطری شکل در نسبت های مختلف قطر بالایی به پایینی و وزن تغذیه [۱۴].

8:1		6:1		5:1	
Top Dia in(mm)	Feed Wt ibs(g)	Top Dia in(mm)	Feed Wt ibs(g)	Top Dia in(mm)	Feed Wt ibs(g)
.4(10)	.10(44)	.4(10)	.07(32)	.4(10)	.06(28)
.8(20)	.78(352)	.8(20)	.58(264)	.8(20)	.48(219)
1.2(30)	2.6(1186)	1.2(30)	2.0(890)	<b>1.2(30)</b>	<b>1.6(741)</b>
1.6(40)	6.2(2813)	1.6(40)	4.6(2110)	1.6(40)	3.9(1758)
2.0(50)	12.1(5495)	2.0(50)	9.1(4121)	2.0(50)	7.6(3434)

در جدول بالا، بزرگترین عدد نزدیک به وزن تغذیه بدست آمده (489.2gr)، مشخص شده است. حال می توان ابعاد قطر بالایی و پایینی تغذیه را بدست آورد:

$$\text{Top Dia} = 3\text{cm} \quad ; \quad \text{Bottom Dia} = 4M_c + \text{Top Dia} = 7.8\text{cm} \quad (5)$$

$$\text{Height: Top Dia} = 5:1 \quad ; \quad \text{Height} = 15\text{cm}$$

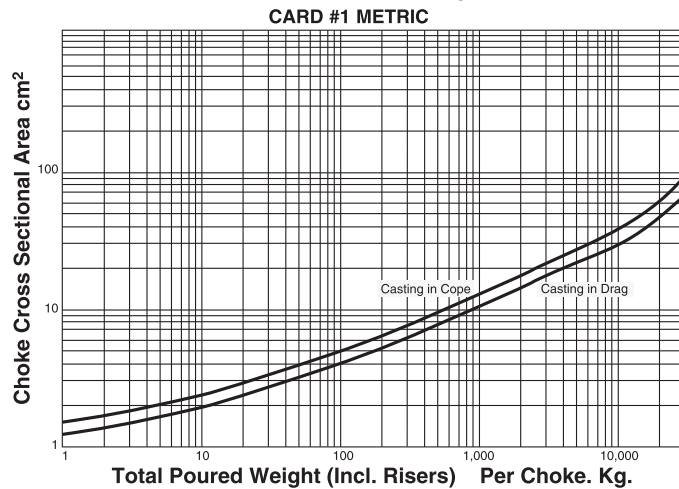


در ادامه ابعاد راهگاه و تنگه برای یک تغذیه محاسبه می شود.

(۶)

$$m_r + m_c = 9.29\text{kg}$$

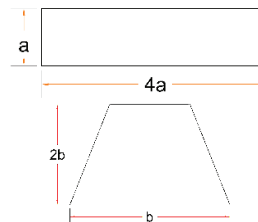
سیس از دیگرام زیر ابعاد تنگه ( $A_{choke}$ ) محاسبه خواهد شد:



شکل ۱۳. سطح مقطع تنگه برحسب مجموع وزن تغذیه و قطعه [۱۴].

$$A_g = A_{choke} = 1.8\text{cm}^2$$

$$A_S : A_R : A_g = 2 : 2 : 1 \quad ; \quad \text{Pressure system}$$



(۷)

$$Ag = 4a. a \rightarrow 1.8 = 4a. a \rightarrow a = 0.67cm$$

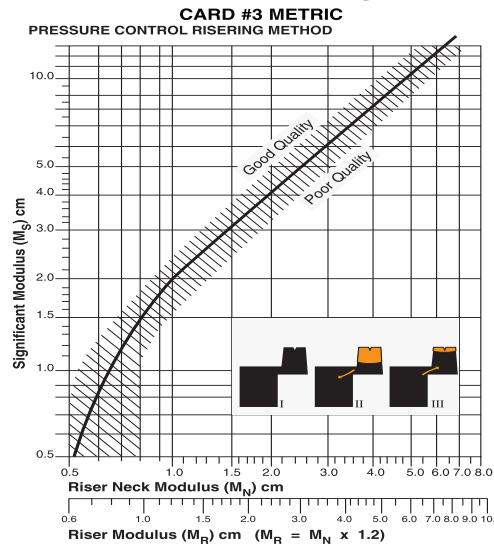
$$Ar = 2Ag \rightarrow 2b. b = 4 \rightarrow b = 1.34cm$$

$$As = 2Ag \rightarrow \pi r^2 = 4 \rightarrow R = 1.07cm$$

به طوریکه:

- Ag: سطح مقطع تنگه<sup>۱۰</sup> (مسیر اتصال راهبار<sup>۱۱</sup> به تغذیه)
- Ar: سطح مقطع راهبار
- As: سطح مقطع علم بارریز<sup>۱۲</sup>

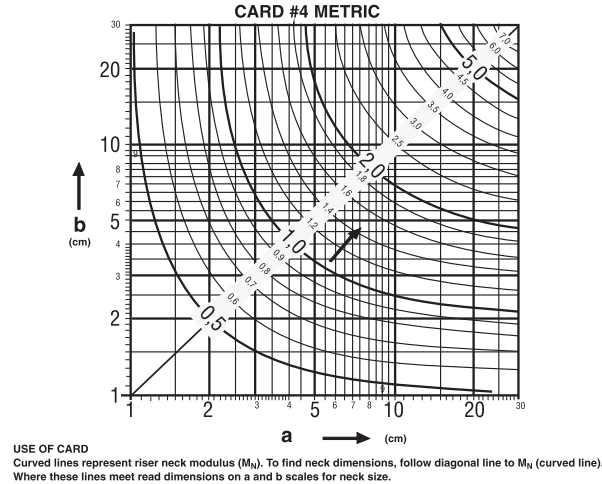
در نهایت، با استفاده از دیاگرام های زیر، ابعاد گلوبی تغذیه (مسیر اتصال تغذیه به قطعه) مشخص می شود.



شکل ۱۴. رابطه بین مدول قطعه (Ms) و مدول گلوبی تغذیه (MN) [۱۴].

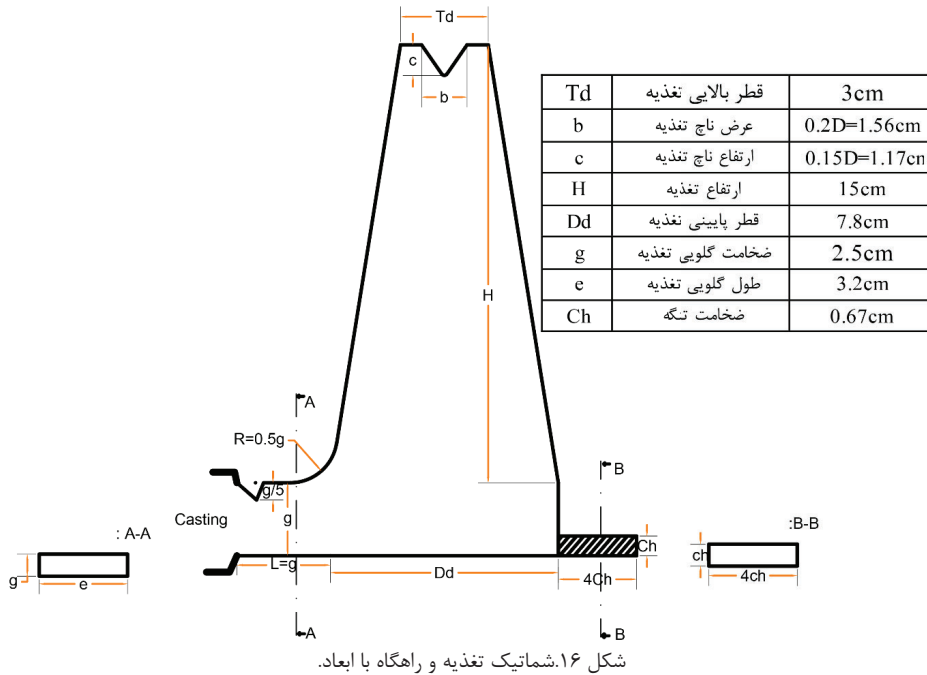
با توجه به نمودار فوق، برای مدول قطعه Ms=1.2cm، مدول گلوبی تغذیه MN=0.7cm بدست می آید. سپس با توجه به دیگران نشان داده در شکل ۱۵، ابعاد مقطع گلوبی تغذیه بدست می آید.

<sup>10</sup> Choke  
<sup>11</sup> Runner  
<sup>12</sup> Sprue



شکل ۱۵. رابطه بین مدول و ابعاد سطح مقطع گلوبی [۱۴].

با توجه به شکل بالا، ابعاد گلوبی تغذیه  $a=3.2\text{cm}$  و  $b=2.5\text{cm}$  انتخاب شدند. در شکل زیر، ابعاد تغذیه به طور کامل نشان داده شده است:



## ۲.۲ شبیه سازی

قطعه مورد نظر در نرم افزار شبیه ساز SUTCAST شبیه سازی شده و بررسی اولیه دما، فشار و زمان در حالت های مختلف انجام شد. لازم به ذکر است که دمای ذوب ریزی  $1450^{\circ}\text{C}$  و زمان ذوب ریزی حداکثر 10sec به نرم افزار داده شده است که مطابق شرایط محیطی واقعی است. همچنین در قسمت *feeder, category* و سیستم راه گاهی برای قطعه تعریف شده است. در قسمت *material* نیز GGG40 (استاندارد DIN آلمان برای چدن داکتیل) انتخاب شده است. در قسمت انتقال حرارت در فصل مشترک ماسه سیلیسی ( $\text{SiO}_2$ ) که جزء اجزای اصلی قالب ماسه تر<sup>۱۳</sup> می باشد با ذوب چدن داکتیل، به صورت

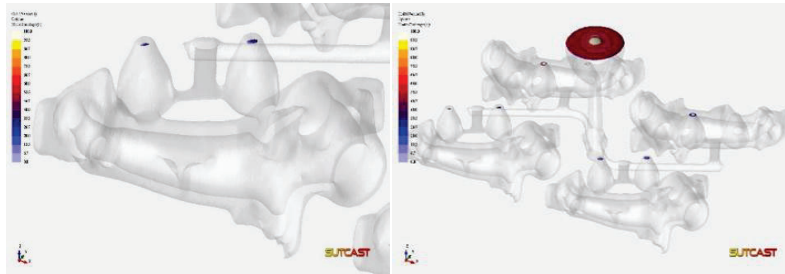
<sup>13</sup> Green sand molding

همرفتی (Convection Heat Transfer) در نظر گرفته شد. اطلاعات دیگر مانند دمای اولیه قالب، ترکیب ماسه و همچنین دمای solidus و liquidus و سایر اطلاعات استخراج شده از دیاگرام فازی آهن-کربن، در شبیه ساز بارگذاری شد که از آوردن آن خوداری شده است.

### ۳. نتایج، بحث

#### ۱.۳. نتایج شبیه سازی

همانطور که گفته شد، ابتدا مناطق با بالاترین مدول مشخص شدند. سپس با طراحی سیستم راهگامی جدید، سعی شد تا عیوب ماکرو کشیدگی از درون قطعه به تغذیه منتقل شود و احتمال تشکیل عیب ماکرو کشیدگی کاهش یابد. شکل زیر محل تشکیل عیب ماکرو کشیدگی بعد از طراحی سیستم راهگامی مناسب را نشان می دهد.

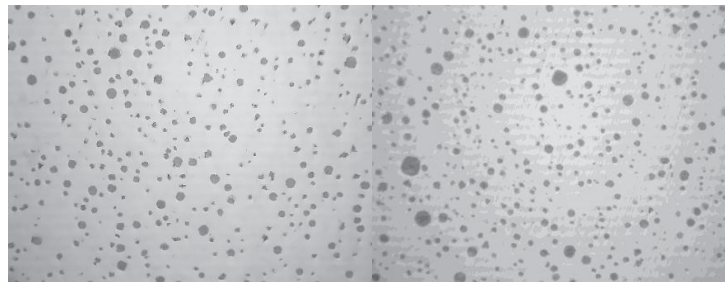


شکل ۱۷. مناطق محتمل تشکیل عیب ماکرو کشیدگی در دو نمای مختلف.

با توجه به شکل بالا، بعد از انجماد، عیب ماکرو کشیدگی درون تغذیه تشکیل شده و ناحیه داغ<sup>۱۴</sup> به بالای تغذیه منتقل شده است. این بدین معنی است که به واسطه تشکیل انجماد جهت دار از داخل قطعه به سمت تغذیه، احتمال تشکیل عیب ماکرو کشیدگی درون قطعه بسیار کاهش یافته است.

#### ۲.۳. ریز ساختار و نتایج میکروسکوپی

در سمت راست شکل زیر، تصویر متالوگرافی نمونه با کربن معادل  $C_{eq}=4.45$  دارای عیب ماکرو کشیدگی در ناحیه گلوبی تغذیه (محل اتصال تغذیه به قطعه) و در سمت چپ، نمونه مورد نظر با کربن معادل  $C_{eq}=4.39$  (مطابق جدول ۲) و بدون عیب ماکرو کشیدگی نشان داده شده است.



شکل ۱۸. سمت راست نمونه با عیب ماکرو کشیدگی. شکل سمت چپ نمونه بدون عیب ماکرو کشیدگی.

همانطور که از شکل بالا پیداست، در نمونه با کربن معادل بالاتر، گرافیت اولیه مشاهده شد. چنانچه کربن معادل بالاتر از حد معینی باشد، گرافیت های درشت که گرافیت اولیه (primary graphite) نامیده می شود، در کنار گرافیت ریز یونکتیک به

وجود می‌آیند. در چدن های نشکن، حضور گرافیت های درشت (اولیه) در کنار گرافیت های ریز (یوتکتیکی) باعث کاهش استحکام و مقاومت به ضربه می‌شود. همچنین مشخص شد که محتوای کربن معادل تأثیر بیشتری بر کاهش اندازه ماکرو کشیدگی نسبت به تلقیح با جوانه زا دارد. علاوه بر این، قطعات تولید شده با کربن معادل هایپر یوتکتیک، حفرات انقباضی کمتری نسبت به قطعات با کربن معادل هیپو یوتکتیک نشان دادند. این اتفاق به دلیل انبساط نسبتاً زیاد گرافیت ناشی از کربن بالای آلیاژها که اثر مثبت تلقیح را پنهان می‌کند، رخ داده و این انبساط می‌تواند حفرات انقباضی را تا حدی رفع کند [۸].

بعد از حذف عیب ماکروکشیدگی با استفاده از سیستم راهگامی جدید و انتخاب آنالیز ذوب مناسب در بازه هایپر یوتکتیک (مطابق جدول ۲)، سعی شد تا با افزایش درصد جوانه زا از 0.1%wt به 0.17%wt، عیوب میکروکشیدگی را حذف کرد. در شکل زیر تصاویر نمونه‌ها قبل و بعد از افزایش درصد جوانه زا نشان داده شده است.



شکل ۱۹. سمت راست نمونه با 0.1%wt و سمت چپ نمونه با 0.17%wt جوانه زا.

جدول ۶. مشخصات جوانه زیرسینوک.

Zr	Ca	Al	Si	دانه بندی
1.77%	2.4%	1.25%	74.88%	0.2-0.6mm

با توجه به با افزایش درصد جوانه، به دلیل افزایش رسوب گرافیت و به تبع آن افزایش انبساط ناشی از گرافیت زایی، عیوب میکروکشیدگی حذف شد. لازم به ذکر است که افزایش میزان جوانه زا، تاثیری بر روی کربن معادل نداشت.

#### ۴. نتیجه گیری

۱. عیب ماکروکشیدگی را می‌توان با استفاده کنترل کربن معادل در محدوده هایپر یوتکتیک ( $C_{eq}=4.3-4.4$ ) برطرف کرد. همچنین برای کاهش حساسیت قطعه به آنالیز شیمیایی، از سیستم راهگامی فشاری با نسبت  $A_S : A_T : A_G = 2 : 2 : 1$  استفاده شد تا در صورت بالاتر بودن رنج کربن معادل، ناحیه داغ (Hot Spot) به بالای تغذیه منتقل شود.
۲. در صورت بالا بودن کربن معادل (بالاتر از  $C_{eq}=4.6$ )، گرافیت اولیه (primary graphite) درشت در کنار گرافیت یوتکتیکی تشکیل می‌شود که حتی با وجود رفع عیب ماکروکشیدگی به واسطه تغذیه، خواص مکانیکی قطعه خارج از رنج استاندارد DIN 1693 قرار می‌گیرد.
۳. در طراحی سیستم راهگامی ذکر چند نکته قابل توجه است:
  - از تغذیه بطری شکل با راندمان بالای 40% استفاده شد. همچنین حجم تغذیه به دو قسمت تقسیم و در دو ناحیه از قطعه با بالاترین مدول نصب شد.
  - گیت در پایین راهگام متصل شد تا آخال به سمت بالا رود و وار قطعه نشود.



- در محل اتصال تغذیه به قطعه، برای انتقال منطقه داغ از قطعه به داخل تغذیه، و همچنین در بالای تغذیه برای شکسته شدن لایه اکسید منیزیم، ناچ زده شد.
  - تمام محاسبات با استفاده از جداول و روابط ارائه شده توسط Rio Tinto برای قطعات از جنس چدن داکتیل، انجام شد.
۴. با استفاده از افزایش درصد جوانه زا از 0.1%wt به 0.17%wt، میزان رسوب کربن و همچنین ندول کانت افزایش یافت و در نتیجه انبساط ناشی از کربن باعث رفع عیب میکروکشیدگی شد. لازم به ذکر است افزایش درصد جوانه زا تاثیر قابل مشاهده ایی بر روی کربن معادل نداشت.

## ۵. مراجع

- [1] J. Sertucha and J. Lacaze, 'Casting Defects in Sand-Mold Cast Irons—An Illustrated Review with Emphasis on Spheroidal Graphite Cast Irons', 2022. doi: 10.3390/met12030504.
- [2] W. Abdul-Karem, N. Green, K. F. Al-Raheem, and A. H. A. Hasan, 'Effect of vibration after filling on mechanical reliability in thin wall investment casting with fillability filling regime - Part 1', International Journal of Advanced Manufacturing Technology, vol. 67, no. 9–12, 2013, doi: 10.1007/s00170-012-4632-z.
- [3] C. M. Choudhari, B. E. Narkhede, and S. K. Mahajan, 'Methoding and simulation of LM 6 sand casting for defect minimization with its experimental validation', in Procedia Engineering, 2014. doi: 10.1016/j.proeng.2014.12.393.
- [4] A. Reis, Z. Xu, R. V. Tol, and R. Neto, 'Modelling feeding flow related shrinkage defects in aluminum castings', J Manuf Process, vol. 14, no. 1, 2012, doi: 10.1016/j.jmapro.2011.05.003.
- [5] A. Reis et al., 'Modeling of shrinkage defects during solidification of long and short freezing materials', J Mater Process Technol, vol. 202, no. 1–3, 2008, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.10.030.
- [6] Y. Nadot, J. Mendez, and N. Ranganathan, 'Influence of casting defects on the fatigue limit of nodular cast iron', Int J Fatigue, vol. 26, no. 3, 2004, doi: 10.1016/S0142-1123(03)00141-5.
- [7] P. Kainzinger, C. Guster, M. Severing, and A. Wolf, 'Influence of micro-shrinkage on the fatigue behavior of ductile iron', in 13th International Conference on Fracture 2013, ICF 2013, 2013.
- [8] A. Regordosa and N. Llorca-Isern, 'Microscopic characterization of different shrinkage defects in ductile irons and their relation with composition and inoculation process', International Journal of Metalcasting, vol. 11, no. 4, 2017, doi: 10.1007/s40962-016-0120-9.
- [9] M. Petrič, J. Medved, and P. Mrvar, 'Effect of grain refinement and modification of eutectic phase on shrinkage of AlSi9Cu3 alloy', Metalurgija, vol. 50, no. 2, 2011.
- [10] D. Mittal, A. Nag, and E. Sidhu, 'International journal of engineering trends and technology : IJETT.', International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT), vol. 48, no. 5, 2017.
- [11] A. Kermanpur, S. Mahmoudi, and A. Hajipour, 'Numerical simulation of metal flow and solidification in the multi-cavity casting moulds of automotive components', J Mater Process Technol, vol. 206, no. 1–3, 2008, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.12.004.
- [12] M. Sutaria, D. Joshi, M. Jagdishwar, and B. Ravi, 'Feeding System Design and Evaluation using Temperature Gradient (Feed Path) Maps', AFS Transactions-American Foundry ..., no. c, 2011.
- [13] مدرس‌سی‌علیرضا، مکی‌سید‌مصطفی، آبادی‌قاسم‌عیسی، حمید‌نژاد‌ناصر، صفی‌خانی‌عظیم، 'حذف‌حفرات‌ریز‌انتقایی‌تشکیل‌شده‌در‌محل‌اتصال‌گردن‌تغذیه‌به‌قطعه‌ریختگی‌در‌چدن‌خاکستری'، Nov. 2015.
- [14] 'Rio Tinto Iron & Titanium DUCTILE IRON The essentials of gating and risering system design Revised in 2000'.

## بررسی رفتار سایشی آسترهای فولادی طرح جدید آسیا تغلیظ سرباره مجتمع مس سرچشمه

حبیب اله رستگاری<sup>۱</sup>، حسین پور شاه نظری<sup>۲</sup>، علیرضا حسن خوئی<sup>۳</sup>، هادی بازگیری<sup>۴</sup>،  
سعید حسین رضا<sup>۴</sup>، حجت ابوطالبی<sup>۲</sup>

۱- گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند، خراسان جنوبی، ایران

۲- کارخانه تغلیظ سرباره، مجتمع مس سرچشمه، کرمان، ایران

۳- مرکز تحقیقات فرآوری مواد کاشیگر، کرمان، ایران

۴- واحد تحقیق و توسعه، شرکت صنایع ریخته گری اصفهان، اصفهان، ایران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: Rastegary@birjandut.ac.ir

### چکیده

آسیا SAG فلوتاسیون سرباره با طول ۶ متر و قطر ۶ متر، یکی از آسیاهای منحصربه فرد به لحاظ ابعادی در نوع خود می باشد که به منظور خردایش سرباره مورد بهره برداری قرار گرفته است. سرباره دارای سختی به مراتب بالاتر از سنگ مس بوده و باعث افزایش شدت ساینده‌گی در حین فرآیند خردایش می شود. هدف از پژوهش حاضر، بررسی رفتار سایشی آسترهای بدنه آسیا فلوتاسیون سرباره مس سرچشمه چند دوره مختلف و بررسی چگونگی عملکرد آسیا پس از اعمال طراحی جدید Vortex است. نتایج بدست آمده از تحقیق حاضر نشان داد که بیشترین میزان سایش به ترتیب مربوط به حلقه اول، دوم، سوم و سپس چهارم است. طرح جدید آسترها باعث کاهش نرخ سایش آسترهای بدنه و عدم وقوع شکست آنها گردید که ناشی از بهینه سازی الگوی حرکت بار در داخل آسیا است. از طرفی، افزایش ضخامت بالابر آسترها، تاثیر مثبتی بر روی عمر سایشی آستر نداشته و صرفاً منجر به افزایش نرخ سایش آسترها به دلیل درشت شدن ریزساختار و کاهش عمق سخت شده آستر شده است. نهایتاً می توان گفت طرح جدید آسترها باعث افزایش ۳۰ درصدی ظرفیت ورودی آسیا و کاهش توان مصرفی آسیا گردیده است.

### کلیدواژگان

طرح آستر جدید، آسیا نیمه خودشکن، سایش، خردایش.

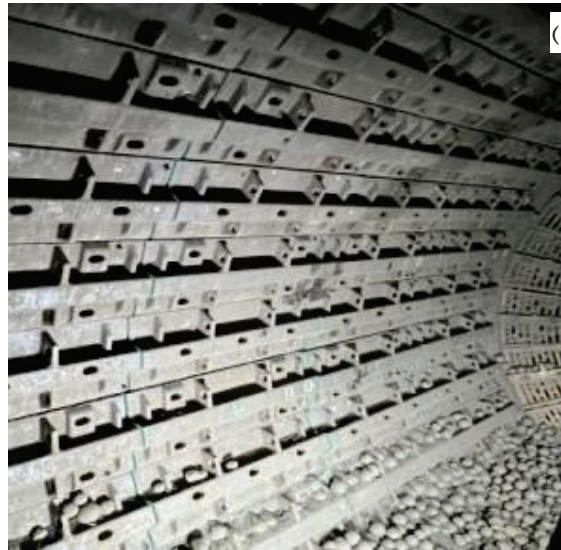
### ۱- مقدمه

در کارخانه‌های فرآوری مواد معدنی، مرحله خردایش سنگ بیشترین مصرف انرژی و هزینه‌های راه‌اندازی و نگهداری کارخانه را تشکیل می‌دهد. شکستن و خرد کردن سنگ‌ها به طور ذاتی یک فرآیند تصادفی بوده و همین موضوع باعث هدر رفت انرژی زیادی می‌شود. با کاهش عیار سنگ‌های معدنی، این امر تشدید نیز می‌شود. بنابراین، بهبود فرآیند خردایش تاثیر مستقیمی بر بهره‌وری معادن دارد. یکی از موثرترین فاکتورها در بهبود فرآیند خردایش، طراحی بهینه آسترهای داخلی آسیاها هستند. وظیفه اصلی آسترها شامل محافظت از بدنه آسیا در برابر سایش و انتقال انرژی به ذرات جهت برخورد با یکدیگر و وقوع خردایش می‌باشد. در واقع، مسیر حرکت مواد شارژ داخل آسیا (شامل سنگ معدنی و گلوله) وابسته به پروفیل هندسی آسترهای بدنه است. در صورت طراحی نامناسب، دو موضوع می‌تواند رخ دهد. یکی عدم خردایش بهینه و دیگری برخورد مستقیم مواد شارژ به آسترها و شکست آنها. عدم خردایش بهینه باعث سایش بیش از حد آسترها، کاهش خروجی آسیا و همچنین عدم حصول دانه بندی مناسب در خروجی آسیا می‌شود. شکست‌های مکرر آسترها منجر به توقفات متوالی آسیا و افزایش هزینه‌ها و

کاهش میزان در دسترس بودن آسیا می‌شود. در نتیجه، مطالعه و بهبود این آسترها یکی از راه‌های کلیدی برای صرفه‌جویی در مصرف انرژی، افزایش خروجی آسیا، افزایش عمر سایشی آسترها و کاهش زمان توقف آسیا است [۱-۴]. تاکنون تحقیقات بسیار متعددی در حوزه طراحی بهینه آسترهای آسیاهای AG و SAG در سال‌های گذشته انجام شده است. به هر حال، هر گونه طراحی مختص شرایط بهره‌برداری خاص هر معدن می‌باشد و کلیه پارامترها قابل‌تعمیم دادن برای آسیای دیگر نیست. نکته دیگر اینکه، معمولاً آسیاهای خردایش دارای قطر بیش از ۳۲ فوت (حدود ۹/۷۵ متر) و طول بیش از ۴ متر هستند ولی آسیای مورد بررسی در این تحقیق (آسیای فلوتاسیون سرباره مس سرچشمه) دارای قطر ۶ متر و طول ۶ متر است. همچنین، ورودی آن شامل سرباره بعنوان یکی از محصولات جانبی خط تولید مس بوده که تفاوت اساسی با سنگ مس دارد. سختی به مراتب بالاتر سرباره باعث افزایش شدت سایش در حین فرآیند خردایش می‌شود. تجربه چندین مرحله نصب و عملکرد آسترهای بدنه در سال‌های گذشته نشان داده است که سایش آسترها برای این نوع جدید از آسیا SAG به مراتب بالاتر است (طول عمر کمتر آسترها نسبت به آسیاهای متداول). نکته مهم بعدی، وجود پروفیل سایش معنادار در طول ۶ متر آسیا است؛ به گونه‌ای که شدت سایش در آسترهای ورودی و ردیف اول آسترهای بدنه بسیار بالاتر است؛ درحالی‌که شدت سایش آسترها در سمت خروجی آسیا کاهش یافته و ریسک شکست آسترها افزایش می‌یابد. در نتیجه، می‌توان گفت این آسیا کاملاً متفاوت از آسیاهای متداول SAG بوده و بطور ویژه نیازمند بهینه‌سازی طراحی لاینرها است. بنابراین، هدف از پژوهش حاضر، بررسی پروفیل سایش آسترهای بدنه آسیا فلوتاسیون سرباره مس سرچشمه در دوره‌های گذشته و تغییر طراحی آسترها بر مبنای اطلاعات بدست آمده و بررسی چگونگی عملکرد آسیا پس از تغییر طراحی است.

## ۲- روش تحقیق

طرح جدید و قدیم آسترهای بدنه آسیا فلوتاسیون سرباره مس سرچشمه در شکل ۱ نمایش داده شده است. آسیا دارای چهار حلقه آستر بدنه است که در هر ردیف ۳۲ عدد آستر نصب می‌شود. همانطور که ملاحظه می‌شود طرح قدیم شامل آسترهای بدنه کوهان وسط با ارتفاع لیفت ۱۴ سانتیمتر و زاویه لیفت ۳۰ درجه بوده است. همچنین طراحی آسترهای ورودی و خروجی بصورت شعاعی است. طرح جدید شامل افزایش ارتفاع لیفت در حلقه اول و بخشی از حلقه دوم به ۱۸ سانتیمتر و در ادامه کاهش ارتفاع به ۱۴ سانتیمتر (برای حلقه سوم و چهارم) بوده است و طراحی آسترهای ورودی و خروجی بصورت انحنادار (vortex) است که در سال‌های اخیر توسط کمپانی‌های مطرح طراح آستر پیشنهاد شده است. این نوع طراحی منجر به خروج روان تر مواد و جلوگیری از برگشت دوغاب به داخل آسیا می‌گردد. لازم به ذکر است که مسیر حرکت بار در داخل آسیا بوسیله نرم افزارهای شبیه‌سازی مورد بررسی و تایید قرار گرفته است ولی با توجه به اینکه در مطالعه حاضر، هدف بررسی رفتار سایشی آسترها بوده است، اطلاعات مربوط به شبیه‌سازی ارائه نگردیده است. ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در تحقیق در جدول ۱ آورده شده است. این فولاد از نوع فولادهای کم‌آلیاژ کروم-مولیبدن بوده که بصورت متداول برای ساخت آسترهای بدنه آسیا مورد استفاده قرار می‌گیرد. باتوجه به سوابق سایشی و شکست آسترها، میزان سختی آستر متناسب با موقعیت آن در آسیا تعیین می‌شود و در محدوده ۲۷۰ الی ۴۲۰ برینل می‌تواند متغیر باشد. ریزساختار قطعات از نوع کاملاً پرلیتی است. این نوع ریزساختار به دلیل ماهیت لایه فاز سمنتیت و سختی بسیار بالای آن، بصورت توامان قابلیت تحمل ضربات متوالی و مقاومت به سایش مناسب را دارد. باتوجه به ضخامت بالای آسترها، مشخصات ساختار پرلیتی در نواحی سطحی و عمق آستر متفاوت است و به تبع با حرکت از سمت نواحی سطحی به نواحی مرکزی آستر، ساختار پرلیت درشت تری تشکیل خواهد شد. باتوجه به تعداد بسیار زیاد آسترهای بدنه در حلقه‌های مختلف، جهت اندازه‌گیری میزان سایش آسترها، میانگین ارتفاع باقیمانده از آسترها (برای هر حلقه) متناسب با زمان کارکرد آسیا مدنظر قرار داده شده است. یکی از اهداف مهم تحقیق حاضر، تعیین رفتار سایشی آسترها به تفکیک موقعیت آنها است. در صورت آگاهی از این موضوع، امکان تنظیم خواص مکانیکی (بویژه سختی و انرژی ضربه و به تبع آن مقاومت به سایش) متناسب با موقعیت نصب آنها فراهم می‌گردد.



شکل ۱- نمای کلی آسیا؛ (الف) طراحی قدیم و (ب) طراحی جدید آستر.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی فولاد مورد استفاده برای ساخت آستر.

کربن	سیلیسیم	منگنز	کروم	مولیبدن	نیکل	گوگرد	فسفر
۰/۷۵	۰/۶۵	۰/۹	۲/۱	۰/۴	۰/۲	۰/۰۳	۰/۰۳



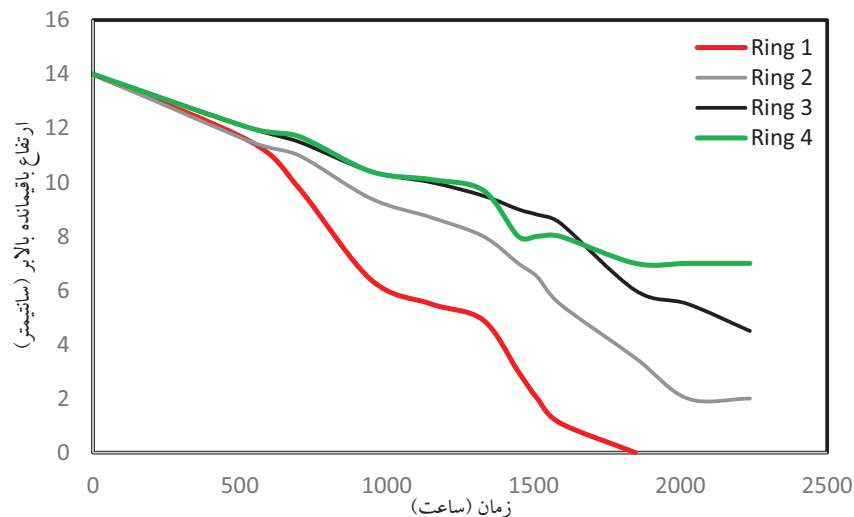
شکل ۲- ریزساختار فولاد مورد استفاده برای ساخت آستر.

### ۳- نتایج و بحث

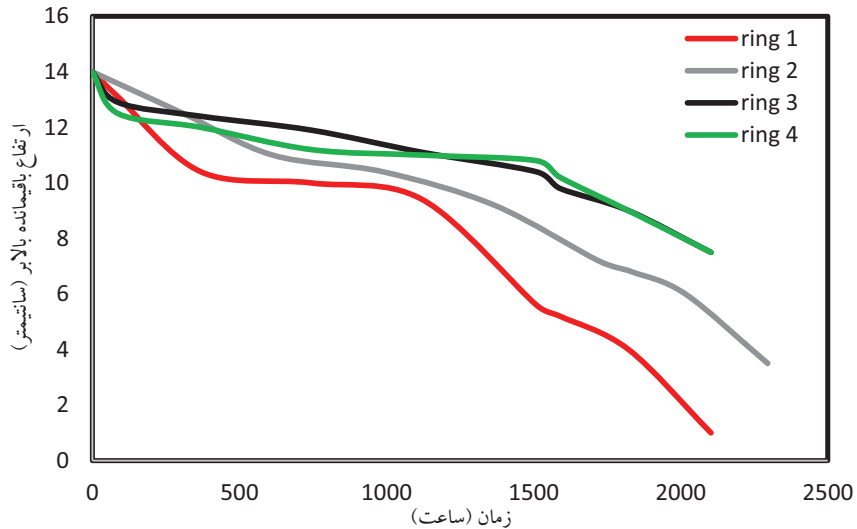
در شکل ۳ الی ۵، تغییرات ارتفاع باقیمانده آستر بدنه با گذشت زمان (میزان کارکرد آسیا بر حسب ساعت) برای حلقه های مختلف و برای سه دوره زمانی متفاوت (اورهال تیرماه ۱۴۰۲، اورهال مرداد ۱۴۰۳ و اورهال تیرماه ۱۴۰۴ که برای اختصار طرح جدید vortex نامگذاری شده) نمایش داده شده است. دوره های مربوط به سال ۱۴۰۲ و ۱۴۰۳، طرح قدیمی آسترها نصب بوده اند و در دوره مربوط به سال ۱۴۰۴، آسترهای طرح جدید نصب شده اند. همانطور که ملاحظه می شود، میزان سایش و همچنین نرخ سایش برای حلقه های مختلف کاملاً متفاوت است. به عبارت دیگر، بیشترین میزان سایش به ترتیب مربوط به

حلقه اول، دوم، سوم و سپس چهارم است. حلقه اول در سمت ورودی آسیا و حلقه چهارم در سمت خروجی آسیا است. این نوع پروفیل سایش کاملاً متفاوت با پروفیل سایش مرسوم در آسیاهای SAG می باشد (۳۲ فوتی و بالاتر که معمولاً دو یا سه ردیف آستر بدنه دارند). در واقع، معمولاً پروفیل سایش بدینگونه است که بالاترین میزان سایش در نواحی مرکزی و کمترین سایش در نواحی ورودی و خروجی رخ می دهد. ضمن اینکه ریسک شکست آسترها، به دلیل ضربات متوالی بالاتر گلوله به آستر، در ناحیه سمت خروجی آسیا بیشتر است. اما در آسیا مورد مطالعه، چنین روند سایشی مشاهده نشده است. بیشترین میزان سایش در سمت ورودی آسیا و با حرکت به سمت خروجی آسیا، از شدت سایش کاسته می شود. همانطور که مشاهده می شود، این موضوع بصورت یکسان (فارغ از طراحی آستر) در دوره های زمانی مختلف تکرار شده است.

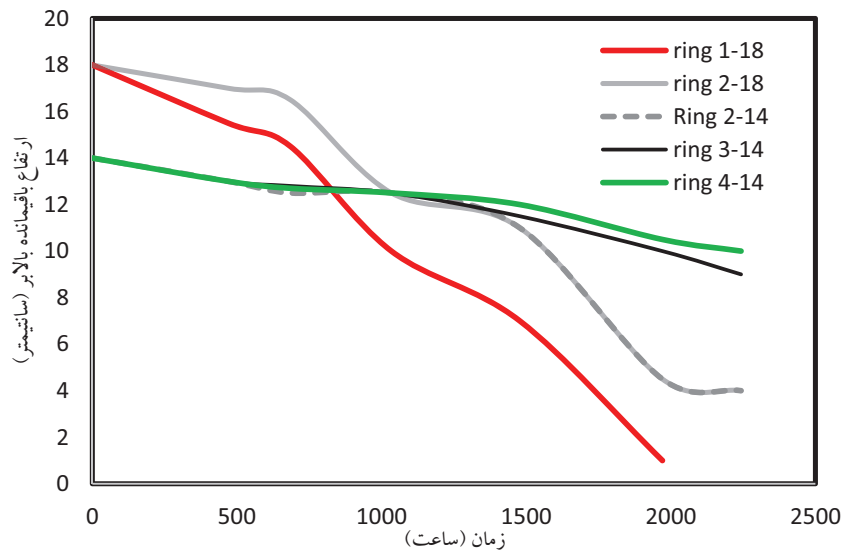
نکته مهم دیگر اینکه میزان سایش حلقه اول به مراتب بالاتر از سه حلقه دیگر بوده و همواره کارکرد پایین تری داشته است. این موضوع نشان می دهد که جهت افزایش کارکرد حلقه اول می بایست تمهیداتی اندیشیده شود تا کارکرد هر چهار حلقه نزدیک به یکدیگر باشد. در همین راستا، ارتفاع بالابر در طرح جدید از ۱۴ به ۱۸ سانتیمتر در حلقه اول و بخشی از حلقه دوم، افزایش داده شد (شکل ۵). همانطور که مشاهده می شود، این افزایش ارتفاع بالاتر هیچ تاثیر مثبتی در افزایش عمر سایشی حلقه اول نداشته است و مشابه دوره های قبلی، حلقه اول کارکرد کمتری نسبت به سایر حلقه ها داشته است. این موضوع نشان می دهد که افزایش ضخامت آستر می تواند منجر به کاهش سرعت سرمایه‌گذاری در حین عملیات حرارتی و کاهش پرفیل سختی در مغز آستر گردد. لذا، پس از گذشت مدت زمان مشخصی از شروع کارکرد آستر، سرعت سایش بصورت تصاعدی بالا رفته و کاهش ارتفاع آستر با سرعت بسیار بالاتری رخ داده است. در واقع، پس از گذشت حدود ۱۰۰۰ ساعت، ارتفاع بالابر آستر حلقه اول از ارتفاع بالابر حلقه های سوم و چهارم کمتر شده است (با در نظر گرفتن اینکه در ابتدای نصب، ضخامت اولیه آستر حلقه اول ۴ سانتیمتر بیشتر بوده است).



شکل ۳- تغییرات ارتفاع ناحیه بالابر آستر فولادی بر حسب زمان کارکرد آسیا برای دوره قبل از اورهال تیرماه ۱۴۰۲.



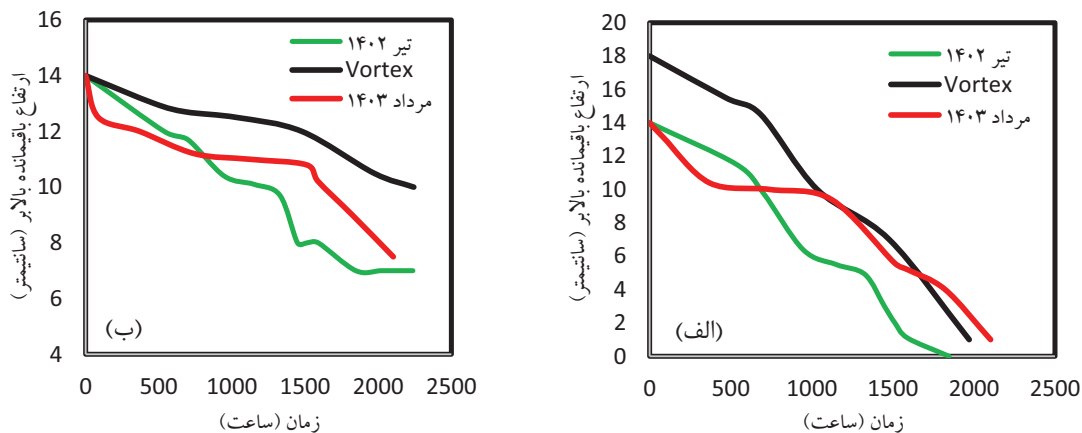
شکل ۴- تغییرات ارتفاع ناحیه بالابر آستر فولادی بر حسب زمان کارکرد آسیا برای دوره قبل از اورهال مردادماه ۱۴۰۳.



شکل ۵- تغییرات ارتفاع ناحیه بالابر آستر فولادی طرح جدید Vortex برای دوره قبل از اورهال تیرماه ۱۴۰۴.

در شکل ۶، میزان سایش بالابر (ارتفاع باقیمانده) برای حلقه اول (بالاترین نرخ سایش) و چهارم (کمترین نرخ سایش) برای دوره های زمانی مختلف مقایسه شده اند. در مورد حلقه اول، مشاهده می شود که علاوه بر ارتفاع بالابر بیشتر آستر طرح جدید (به میزان ۴ سانتیمتر)، ولی سرعت کاهش ضخامت آستر برای دوره های مختلف تفاوت چندانی با یکدیگر ندارد. در واقع، بالاتر بودن نمودار طرح Vortex، ناشی از همان ضخامت اولیه بیشتر آستر طرح جدید است. ذکر این نکته ضروری است که در دوره مرداد ۱۴۰۳، میزان سایش آستر حلقه اول پس از حدود ۱۰۰۰ ساعت، مشابه آستر طرح جدید بوده است (با اینکه ۴ سانتیمتر ضخامت آن کمتر است). این موضوع ناشی از این بوده که در این دوره، بطور کلی نرخ سایش کلیه آسترها کمتر بوده و همچنین

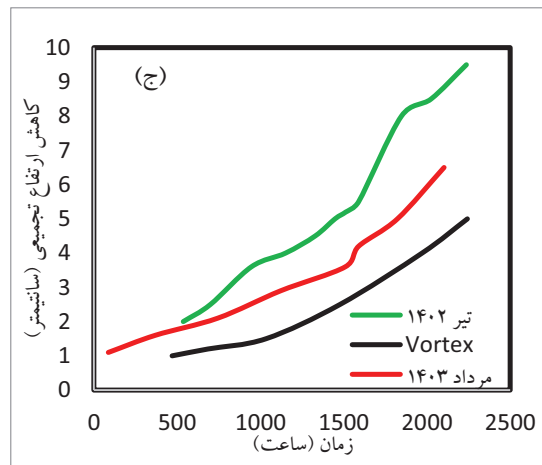
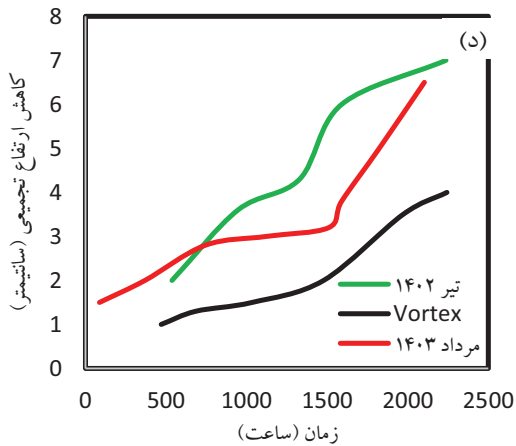
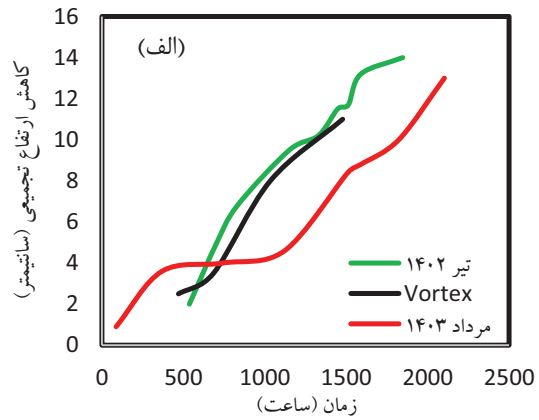
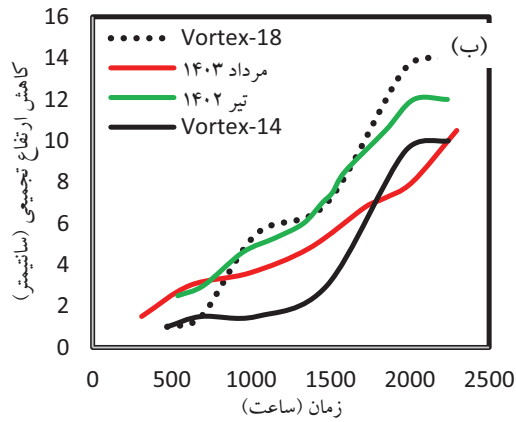
تعدادی شکست در آسترها رخ داده است. وقوع شکست ناشی از شارژ بالاتر گلوله فولادی بوده است که منجر به افزایش برخورد مستقیم مواد شارژ به آسترها و در نتیجه نرخ سایش کمتر و افزایش ریسک شکست آسترها شده است. در دوره زمانی تیر ۱۴۰۲ و تیر ۱۴۰۴، شکست آستر رخ نداده است. با مقایسه روند سایش حلقه چهارم، بوضوح می‌توان مشاهده کرد که طرح آستر جدید بهترین عملکرد را داشته است و آسترهای قدیمی نرخ سایش بالاتری داشته‌اند. در اینجا نیز، آسترهای مربوط به مرداد ۱۴۰۳ سایش کمتری نسبت به تیر ۱۴۰۲ داشته‌اند که دلیل آن پیش از این توضیح داده شد. در مورد آسترهای حلقه دوم و سوم نیز مشابه حلقه چهارم، طرح جدید عملکرد سایشی مناسب‌تری داشته است.



شکل ۶- مقایسه ارتفاع بالابر (الف) حلقه اول و (ب) چهارم برای سه دوره مختلف نصب.

برای مقایسه بهتر عملکرد سایشی حلقه‌های مختلف، میزان کاهش ارتفاع تجمعی بالابر آستر برای دوره‌های مختلف در شکل ۷ آورده شده است. بوسیله این نمودار، مقایسه بهتری می‌توان بین سایش آسترهای مختلف انجام داد. همانطور که ملاحظه می‌شود، در مورد حلقه اول، آستر طرح جدید بالاترین میزان سایش را داشته است که توضیح داده شد که ناشی از درشت شدن ریزساختار پرلیتی و کاهش پروفیل سختی از سطح به عمق آستر (به دلیل افزایش ضخامت آستر) است. در مورد حلقه دوم، ناحیه از آستر که دارای ضخامت ۱۸ سانتیمتر بوده، ضعیف‌ترین عملکرد سایشی را داشته است ولی بخشی از آستر که افزایش ضخامت نداشته است، بهترین عملکرد سایشی را در دوره‌های مختلف نشان داده است. در مورد حلقه سوم و چهارم نیز، کمترین میزان سایش مربوط به طرح جدید بوده و بالاترین میزان سایش در دوره تیرماه ۱۴۰۲ رخ داده است. از مجموع اطلاعات بدست آمده از روند سایش حلقه‌های مختلف می‌توان گفت میزان سایش آسترها در طرح جدید (به جز آستر حلقه اول) به مراتب کمتر از دوره‌های پیشین بوده است. در مورد آستر حلقه اول، بازنگری در میزان افزایش ارتفاع بالابر، تغییر جنس و افزایش سختی به کمک اصلاح فرآیند عملیات حرارتی، راهکارهایی است که می‌تواند منجر به بهبود رفتار سایشی آن شود. از دیگر مزایای طرح جدید می‌توان به افزایش ۳۰ درصدی ظرفیت ورودی آسیا، کاهش قابل توجه مصرف انرژی به ازای هر تن خوراک ورودی، و همچنین کاهش شکست آسترها و توقفات ناشی از آن‌ها نیز اشاره کرد. علاوه بر این، بهبود الگوی پرتاب گلوله‌ها، افزایش راندمان خردایش، کاهش زمان ماند مواد، کاهش سایش ناهمگون آسترها، توزیع یکنواخت‌تر بار و بهینه‌سازی زنجیره گلوله و در پی آن کاهش مصرف گلوله در آسیا از دیگر دستاوردهای این طرح جدید است که به پایداری عملیات و صرفه‌جویی اقتصادی منجر شده است.

در مورد شکست آسترها، تصویر یکی از آسترهای شکسته شده در شکل ۸ آورده شده است. این نوع شکست، از نوع شکست خستگی بوده که بواسطه برخورد مستقیم گلوله و مواد شارژ به آسترها بوجود می‌آید. طرح جدید آسترها بواسطه بهینه سازی مسیر حرکت بار در داخل آسیا و کاهش ضربات متوالی بر روی آسترها بطور موثری باعث حذف شکست آستر شده است.



شکل ۷- مقایسه کاهش ارتفاع تجمعی برای (الف) حلقه اول، (ب) حلقه دوم، (ج) حلقه سوم و (د) حلقه چهارم.



شکل ۸- تصویر آستر ترک خورده طرح قدیم.



## ۴- نتیجه گیری

- پروفیل سایش آسترهای بدنه در آسیا SAG فلوتاسیون سرباره با طول ۶ متر و قطر ۶ متر بدین صورت است که بالاترین نرخ سایش در ناحیه ورودی و کمترین نرخ سایش در ناحیه خروجی آسیا رخ می‌دهد. چهار حلقه آستر بدنه در طول آسیا نصب می‌شود که بیشترین میزان سایش به ترتیب مربوط به حلقه اول، دوم، سوم و سپس چهارم است.
- طرح جدید آسترها منجر به بهبود رفتار سایشی آسترهای بدنه و عدم وقوع شکست از طریق بهینه‌سازی مسیر حرکت بار داخل آسیا شده است.
- افزایش ضخامت بالابر آسترها، تاثیر مثبتی بر روی عمر سایشی آستر ندارد و صرفاً منجر به افزایش نرخ سایش آسترها به دلیل درشت شدن ریزساختار و کاهش عمق سخت شده آستر می‌گردد.
- طرح جدید آسترها باعث افزایش ۳۰ درصدی ظرفیت ورودی آسیا و کاهش قابل توجه مصرف انرژی به ازای هر تن خوراک ورودی گردیده است.

## مراجع

- [1] S. Kolahi, M. J. Chegeni, K. S. Shabani, Investigation of the effect of industrial ball mill liner type on their comminution mechanism using DEM, Int. J. Min. & Geo-Eng, 2021, Vol. 55-1, pp. 97-107.
- [2] Case Study: Optimisation of SAG Mill Productivity through Studies of the Optimal Trajectory of the Internal Load, Sossego Mine, MOLY COP, 2024.
- [3] W. Chen, M. Hazell, C. Moreno, G. Larose, C. Faulkner, Enhancing ag milling circuit performance through advanced liner design, modelling, material selection and digital tools, SAG conference, Vancouver, 2023.
- [4] C. Faulkner, N. Lozovoy, S. Kumar, J. Lee, Increased throughput from liner design initiatives in the Aktogay 40 ft sag mill, Mill Optimisation, Bradken, 2021.

## طراحی یک سیستم راهگامی نوین بر اساس تئوری سرعت بحرانی و بررسی تاثیر آن بر خواص مکانیکی

سعید حسین‌رضا<sup>۱</sup>، علی بخشی‌زاده<sup>۱</sup>، حبیب‌اله رستگاری<sup>۲</sup>

۱- واحد تحقیق و توسعه، شرکت صنایع ریخته‌گری اصفهان، اصفهان، ایران

۲- گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند، خراسان جنوبی، ایران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: Rastegary@birjandut.ac.ir

### چکیده

در این مقاله یک سیستم راهگامی طرح U شکل معرفی شده است. در طراحی این سیستم راهگامی سعی شده است تا تئوری سرعت بحرانی در نظر گرفته شود و سرعت ورودی مذاب به قالب بیش از مقدار ۰/۵ متر بر ثانیه نباشد. سپس به ارزیابی و مقایسه استفاده از این طرح و یک سیستم راهگامی ساده که به طور معمول استفاده می‌شود، پرداخته شده است. برای ارزیابی، از روش‌های شبیه‌سازی جریان ذوب و بررسی سرعت ورودی ذوب، تصاویر میکروسکوپی نوری و بررسی توزیع و مورفولوژی آخال‌ها، آزمون‌های خواص مکانیکی کشش، سختی و انرژی ضربه در دماهای محیط و ۵۰- درجه سانتیگراد به عنوان معیاری از تافنس شکست، انجام گردیده است. نتایج نشان داده است در اثر استفاده از راهگامی طرح U شکل، مقدار و انواع آخال‌ها نسبت به راهگامی معمول کاهش داشته است. همچنین مقادیر انرژی ضربه دمای محیط و دمای ۵۰- درجه سانتیگراد، به ترتیب ۱۱ و ۲۵ درصد افزایش یافته است که تاثیر محسوسی بر روی عملکرد قطعات مهندسی بخصوص قطعات تحت سایش و ضربه همزمان ایفا می‌کند.

### کلیدواژه‌ها

سیستم راهگامی، ریخته‌گری، سرعت بحرانی، آخال، خواص مکانیکی، انرژی ضربه

### ۱- مقدمه

محققان متعددی بیان کرده‌اند فرایند اکسیژن زدایی و طراحی سیستم راهگامی نقشی کلیدی در کیفیت ذوب فولاد دارند. آخال‌های غیرفلزی می‌توانند ترکیبی از سولفیدها، نیتريدها، اکسیدها و کاربیدها و یا ترکیبات پیچیده‌ای از این نوع آخال‌ها باشند. آخال‌های اکسیدی بر خلاف آخال‌های سولفیدی اغلب مربوط به زمان ریخته‌گری و پر شدن قالب هستند در حالیکه آخال‌های سولفیدی در جریان انجماد و یا در اواخر آن شکل می‌گیرند. کسر حجمی آخال‌ها، سایز، توزیع، ترکیب و مورفولوژی آنها بر استحکام و تافنس فولادهای ریخته‌گری اثر می‌گذارد. آخال‌های آلومینا می‌توانند با کاهش تافنس، ازدیاد طول، استحکام خمشی، استحکام خستگی کیفیت فولاد را کاهش دهند [1]. آخال‌ها مانند ناچ عمل کرده که میدان تنش اطراف آن زیاد است. مورلینگ و همکاران بیان داشتند که ترک‌های خستگی از آخال‌ها شروع می‌شوند [2]. در بسیاری موارد آخال‌های اکسیدی مربوط به زمان پر شدن قالب اثرات مضر بر خواص مکانیکی، کیفیت سطحی و ماشینکاری دارند. آخال‌های بزرگ اکسید مجدد، آخال‌های گیرافتاده با منشاء خارجی و آخال‌های خوشه‌ای بیشترین اثر منفی را نسبت به دیگر مورفولوژی‌های آخال‌ها در تافنس فولاد دارند [1][3].

اکسیژن زدایی از مقدار اکسیژن محلول در ذوب می‌کاهد و در نتیجه از تشکیل حباب و عیوب مک‌گازی ناشی از واکنش اکسیژن با کربن ذوب جلوگیری می‌کند. اکسیژن زدایی می‌تواند با عناصر Al, Ti, Zr, Mg, Mn, Ca انجام گردد که به طور معمول از آلومینیوم

استفاده می‌شود. آلومینیوم می‌تواند بر نوع و توزیع آخال‌های سولفیدی اثر گذارد [1]. در ریخته‌گری فولادهای ساده کربنی و کم آلیاژ، واکنش بین اکسیژن اتمسفر و عناصر آلیاژی واکنش پذیر در زمان اکسیژن زدایی منجر به تولید آخال‌های اکسیدی برون‌زا می‌گردد. آخال‌های اکسیدی در زمان ریخته‌گری در قالب به دلیل گیر افتادن هوا<sup>1</sup> می‌توانند تشکیل شوند. زمانی که در سطح مذاب در اثر تلاطم ناپیوستگی به وجود آید، گیر افتادن هوا می‌تواند اتفاق بیفتد. هوای گیر افتاده به صورت حباب نمایان می‌شود. لازم به توضیح است که پدیده گیر افتادن هوا نباید با پدیده حبس هوا<sup>2</sup> اشتباه گرفته شود. گیر افتادگی هوا همیشه با حباب‌های ریز در داخل جریان همراه است. حبس هوا ناشی از طراحی سیستم راهگامی ضعیف، نبود و یا ناکافی بودن هواکش و یا قابلیت عبور گاز ضعیف ماسه قالب است [4].

اغتشاش در جریان ریخته‌گری فلزات دو دسته عیب را به وجود می‌آورد: ۱ - حباب‌های گیر افتاده هوا و ۲ - گیر افتادن لایه‌های اکسیدی نازک سطح فلز در جریان مذاب (سطح خشک اکسیدها، تر نشده با فلز مذاب، خمیده شده و روی هم قرار می‌گیرند). این دو فصل مشترک بدون پیوند (یک بای-فیلیم) در فلز مذاب به صورت یک ترک عمل می‌کند که منجر به ترک خوردگی و یا پارگی گرم در قطعه ریختگی می‌شود. در واقع علت بسیاری از عیوب ریخته‌گری معمول، گیر افتادن اکسیدها و حباب‌های هوا می‌باشد. بنابراین ریخته‌گری با کمترین گیر افتادگی هوا محصولی با کیفیت بهتر و عاری از آخال ارائه خواهد داد [6][3][5].

اغتشاش ذوب، سرباره، آخال و گیرافتادگی هوا به صورت حباب می‌تواند با طراحی اصولی سیستم راهگامی کاهش یابد. یک سیستم راهگامی خوب طراحی شده از گیرافتادگی هوا و اکسید شدن مجدد ذوب جلوگیری می‌کند. مطالعات و بررسی‌ها و شبیه‌سازی‌های مختلف نشان داده‌اند که کاهش سرعت ورود مذاب به قطعه اثر زیادی بر کاهش گیر افتادن هوا و تشکیل اکسید دارد. معیارهای متعددی برای سرعت ورودی ذوب پیشنهاد شده است. نشان داده شده است که تعادل بین نیروهای اینرسی و کشش سطحی در مذاب می‌تواند سرعت بحرانی مذاب ورودی برای گیرافتادن هوا را پیش بینی کند. سرعت بحرانی محاسبه شده برای ذوب آلومینیوم خالص و آهن خالص به ترتیب 0.45 و 0.5 متر بر ثانیه می‌باشد [4]. سرعت حرکت آرام ذوب می‌تواند از گیرافتادگی هوا و در نتیجه اکسید مجدد جلوگیری کند. اگر سرعت پر شدن قالب کمتر از مقدار بحرانی (0.5m/s) باشد از گیرافتادگی هوا جلوگیری خواهد شد. در بالای این سرعت احتمال گیرافتادگی هوا و اکسید شدن مجدد بیشتر خواهد شد. همچنین می‌توان با کاهش ارتفاع ریختن، افزایش قطر نازل و افزایش زمان پر شدن، میزان ورود هوا را کاهش داد، اما به‌اندازه‌ای سریع که از طریق تلاطم سطحی هوا وارد نشود. همچنین تله سرباره چرخشی در سیستم‌های گیت از پائین برای کاهش سرعت ذوب می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد [3][5][1]. مدل توسعه یافته رایلی و همکاران پیش بینی می‌کند که عمده اکسیدها در حوضچه بارریز و در راهگام بارریز تشکیل می‌شوند [7]. با توجه به مطالب بیان شده، هدف از پژوهش حاضر، طراحی یک سیستم راهگامی به گونه‌ای است که سرعت ذوب در ورودی به قالب را به مقداری کمتر از حد سرعت بحرانی رسانده و اثرات آن در خواص مکانیکی مورد ارزیابی قرار گیرند.

## ۲- روش تحقیق

به منظور افزایش خواص مکانیکی به ویژه تانفس شکست و همچنین کاهش دمای تبدیل نرمی به تردی (DBTT) با دیدگاه کاهش آخال‌های اکسیدی در قطعات ریخته‌گری، یک نوع سیستم راهگامی U شکل با در نظر گرفتن تئوری سرعت بحرانی و سرعت ورودی مذاب به قطعه کمتر از ۰/۵ متر بر ثانیه، طراحی شد. به منظور ارزیابی تاثیر طراحی U شکل، خواص مکانیکی در دو حالت سیستم راهگامی جدید U شکل و راهگام معمول مورد استفاده، بر روی یک قطعه بلوک مکعب مستطیل ساده با ابعاد ۴۰×۳۰×۷۰ سانتیمتر بررسی و اندازه‌گیری شد. تصاویر شکل ۱ شماتیک سیستم راهگامی را نشان می‌دهد. برای در نظر گرفتن تئوری سرعت

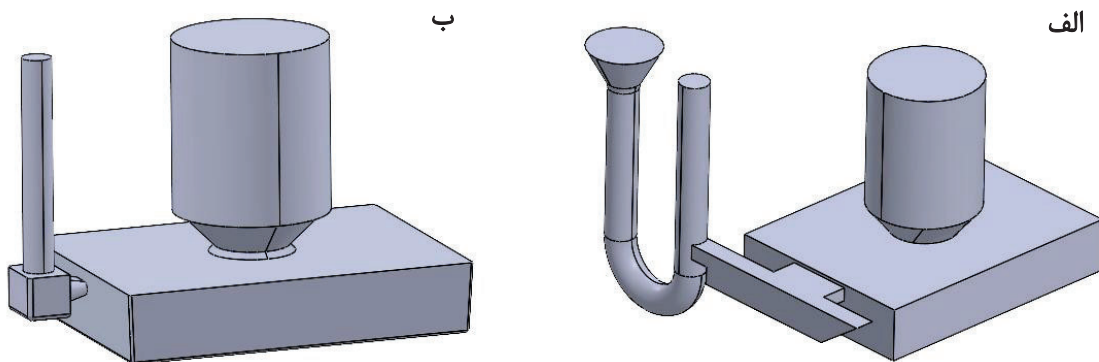
<sup>1</sup> Air entrainment

<sup>2</sup> Air entrapment

بحرانی از نمودار پیشنهاد شده برای آلیاژهای آهنی در محاسبات استفاده گردید [3]. جهت مقایسه و بررسی سرعت مذاب در گیت ورودی از نرم افزار شبیه سازی procast استفاده شد. قالبگیری با ماسه سیلیسی و چسب سیلیکات سدیم انجام شد. ذوب سازی فولاد گرید ۱/۶۷۵۰ در کوره القایی فرکانس متوسط با ظرفیت ۸۰۰ کیلوگرم و با ترکیب شیمیایی جدول ۱ آماده گردید. ترکیب شیمیایی به روش اسپکتروسکوپی و با استفاده از دستگاه کوانتومتری FOUNDRY-MASTER Pro تعیین شد. اکسیژن زدایی با استفاده از آلومینیوم و هر دو قطعه با دمای یکسان ۱۵۶۰ درجه سانتیگراد ریخته گری شدند. شکل ۲ تصاویر از قالب و قطعه ریخته شده با راهگاه U شکل را نشان می دهد. پس از جداسازی راهگاه و تغذیه قطعات در شرایط یکسان و مشابه ابتدا عملیات حرارتی نرماله و سپس کوئنچ تمپر شدند. در عملیات حرارتی کوئنچ تمپر، قطعات از دمای آستنینه ۹۲۰ در آب کوئنچ شدند و سپس در دمای ۵۵۰ به مدت ۴ ساعت تمپر شدند. ریزساختار و آخال ها از طریق آزمون متالوگرافی و با استفاده از تصاویر میکروسکوپی نوری مورد بررسی قرار گرفتند. ارزیابی خواص مکانیکی شامل آزمون های سختی سنجی، کشش، انرژی ضربه دمای محیط و انرژی ضربه در دمای ۵۰- درجه سانتی گراد انجام شد. سختی سنجی به روش برینل، آزمون کشش با استفاده از نمونه های گرد مطابق استاندارد ASTM E8 و آزمون ضربه به روش شارپی و نمونه های ناچ دار مطابق استاندارد ASTM E23 انجام شدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد مورد آزمون

C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
0.21	0.006	0.013	0.32	0.95	0.60	0.86	0.48



شکل ۱- طرح شماتیک سه بعدی سیستم های راهگاهی (الف) طراحی U شکل، (ب) طرح معمول



شکل ۲- (الف) تصویر تای زیر قالب و سیستم راهگاهی طراحی U شکل (ب) قطعه ریخته شده پس از تخلیه قالب

### ۳- نتایج و بحث

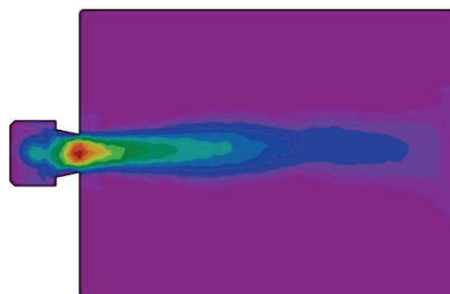
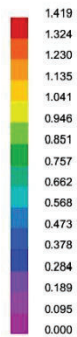
#### ۳-۱- شبیه سازی جریان ذوب

در شکل ۳ تصاویر نتایج شبیه سازی سرعت جریان ذوب در مقطع گیت راهگاه، زمانی که بیش از ۸۰٪ حجم قالب پر شده را نشان می دهد. همانطور که مشخص است سرعت ورود مذاب به قالب در قطعه با راهگاه معمول تا ۱/۴ متر بر ثانیه نیز می رسد در حالیکه در قطعه با راهگاه U شکل ماکزیمم سرعت ورود مذاب به قطعه کمتر از ۰/۵۰ متر بر ثانیه است.

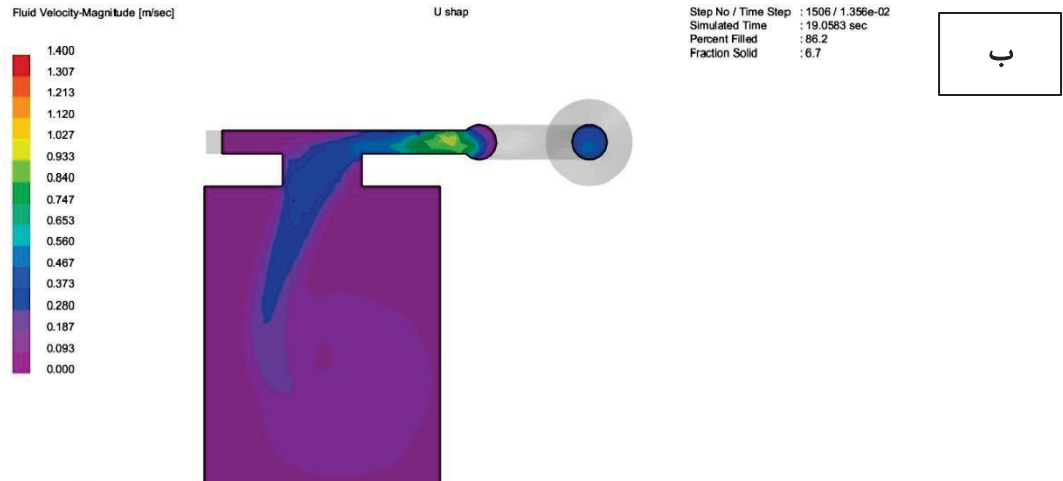
Fluid Velocity-Magnitude [m/sec]

46005136

Step No / Time Step : 549 / 5.642e-02  
Simulated Time : 21.0648 sec  
Percent Filled : 95.3  
Fraction Solid : 5.8



الف



شکل ۳- نتایج شبیه سازی سرعت جریان ذوب در سیستم های راهگاهی (الف) معمولی و (ب) U شکل

### ۲-۳- بررسی ظاهری قطعات

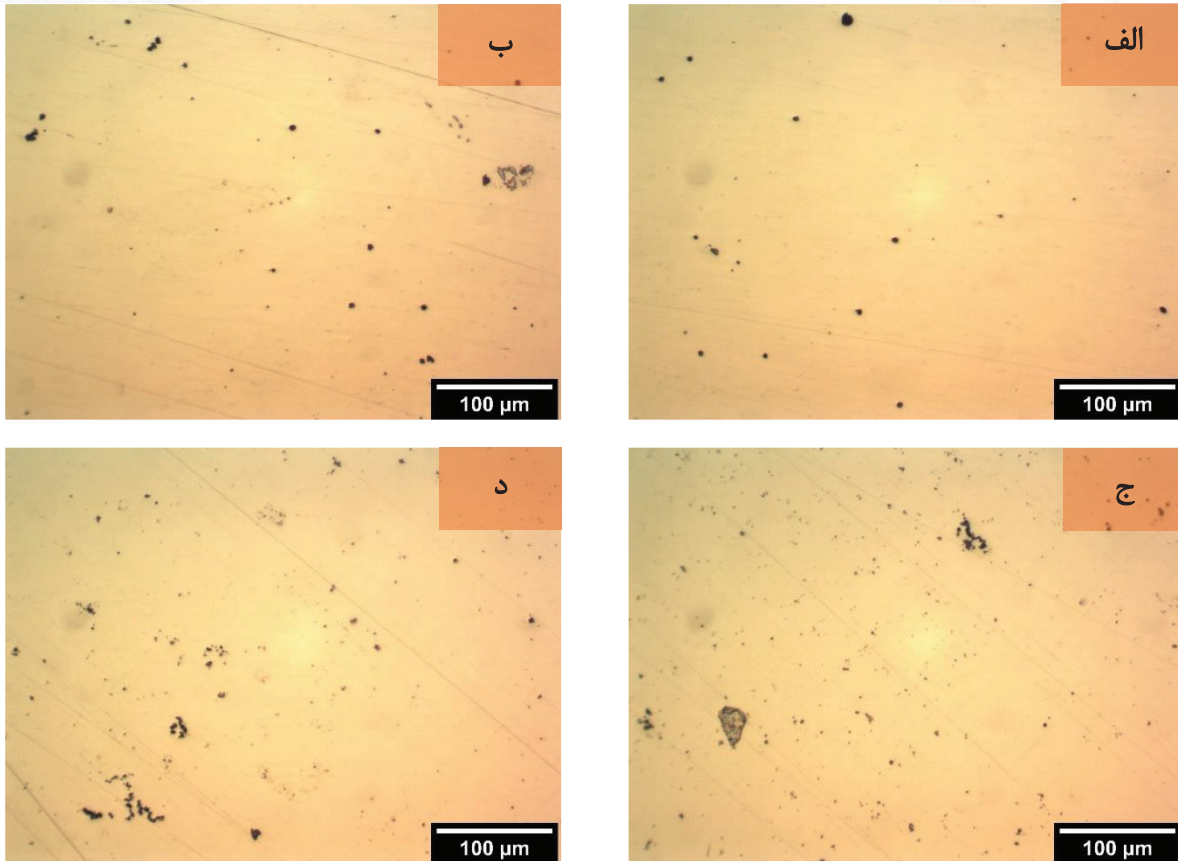
پس از ریخته گری، قطعات شات بلاست شده و ظاهر قطعات مورد ارزیابی چشمی قرار گرفتند. در بازرسی چشمی قطعات به وضوح مشخص شد که قطعه با راهگاه طرح U شکل دارای عیوب سطحی ماسه سوزی کمتری و در سطح بالای قطعه نسبت به قطعه با راهگاه معمول قدیمی می باشد. در حالیکه در قطعه با راهگاه معمول ماسه سوزی بیشتر در کف قطعه و سطوح جانبی مشاهده می شد. در هر دو قطعه روی سطح بالا مقادیری سرپاره مشاهده شد که در قطعه با راهگاه طرح U شکل تقریباً قابل اغماض بود در حالیکه در قطعه با راهگاه معمول قدیمی به مقدار زیادی قابل مشاهده بود. شکل ۴ تصاویر قطعات as cast پس از شات بلاست را نشان می دهد.



شکل ۴- تصاویر قطعات در شرایط as cast بعد از شات بلاست (الف) کف قطعات (ب) روی قطعات. محل عیوب سرباره روی سطح با خط زرد مشخص شده است.

### ۳-۳- بررسی آخال ها

برای انجام آزمون متالوگرافی نمونه‌ها از یک محل مشابه در هر دو قطعه با برشکاری توسط سنگ فرز جدا شدند. تصاویر شکل ۵ مربوط به بررسی میکروسکوپی نوری نمونه‌ها قبل از اچ جهت مشاهده توزیع و مورفولوژی آخال‌ها می‌باشد. همانطور که در تصاویر می‌توان ملاحظه کرد، تعداد آخال‌ها و انواع آن در نمونه قطعه ریخته‌گری شده با سیستم راهگاهی معمول قدیمی بیشتر می‌باشد. در این نمونه حتی دانه‌های ماسه سیلیسی نیز مشاهده می‌شود که گویای تلاطم زیاد در ذوب این قطعه بوده است. با مقایسه این تصاویر با شکل ۶ به نظر می‌رسد که انواع آخال‌های اکسیدی در نمونه قطعه با راهگاه معمول بیشتر بوده و در نمونه قطعه با راهگاه طراحی U شکل اغلب آخال‌ها سولفیدی می‌باشند. همانطور که قبلاً گفته شد، آخال‌های سولفیدی در مراحل انتهایی انجماد تشکیل شده و سیستم راهگاهی نمی‌تواند موثر باشد.



شکل ۵- توزیع و مورفولوژی آخال‌ها در تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه‌های سیستم راهگاهی U شکل و معمول قبل از اچ (الف و ب) قطعه سیستم راهگاهی طراحی U شکل (ج و د) قطعه با سیستم راهگاهی معمول قدیمی

INCLUSION TYPE	CAST MORPHOLOGY	ROLLED MORPHOLOGY
$Al_2O_3$		
$12 CaO \cdot 7 Al_2O_3$		
$CaO \cdot 2 Al_2O_3$		
MnS		
$12 CaO \cdot 7 Al_2O_3$ (Sulfide Ring)		

شکل ۶- انواع مورفولوژی آخال‌ها در شرایط ریختگی و نوردی [8]

### ۳-۴- خواص مکانیکی

جهت نمونه سازی آزمون های کشش و ضربه، از عرض قطعات در یک منطقه مشابه در هر دو قطعه، مقاطعی با ابعاد سطح مقطع ۳۰×۳۰ میلیمتر هم از قسمت کف قطعه و هم از قسمت بالای قطعه جداسازی گردید. سه عدد نمونه جهت آزمون کشش، سه نمونه آزمون ضربه دمای محیط و سه عدد نمونه آزمون ضربه در دمای ۵۰- در جه سانتیگراد آماده شد. مقدار میانگین نتایج این آزمون ها در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- نتایج آزمون های مکانیکی

طرح	استحکام کششی (MPa)	استحکام تسلیم (MPa)	ازدیاد طول (%)	کاهش سطح مقطع (J)	انرژی ضربه دمای محیط (J)	انرژی ضربه دمای ۵۰- (J)	سختی (HB)
U شکل	921	801	12	45	71	35	319
معمولی	926	804	11	38	65	28	298

همانطور که ملاحظه می شود میزان استحکام کششی و تسلیم برای هر دو قطعه تقریباً یکسان است؛ درحالیکه میانگین انرژی ضربه در دمای محیط و دمای ۵۰- درجه سانتیگراد برای قطعه با راهگاه U شکل، بطور محسوسی بالاتر از قطعه با راهگاه معمولی است و نسبت این افزایش در آزمون در دمای ۵۰- درجه سانتیگراد بیشتر است. در واقع استفاده از سیستم راهگاهی U شکل منجر به افزایش انرژی ضربه دمای محیط به میزان ۱۱٪ و انرژی ضربه در دمای ۵۰- به مقدار ۲۵٪ شده است. علاوه بر این مقدار ازدیاد طول نیز اگرچه اندک، بهبود داشته است. مقاومت به خستگی ارتباط مستقیمی با تافنس شکست و ضریب  $K_{IC}$  دارد. رابرتس و همکاران [9] ارتباط بین  $K_{IC}$ ، انرژی ضربه و استحکام تسلیم را از طریق معادله ۱ نشان داده اند.

$$\left(\frac{K_{IC}}{\sigma_{ys}}\right)^2 = 0.54\left(\frac{CVN}{\sigma_{ys}} - 0.02\right) \quad \text{معادله (۱)}$$

در این رابطه، CVN انرژی ضربه شاریبی V ناچ و  $\sigma_{ys}$  تنش تسلیم می باشد. لذا با استفاده از معادله ۱ می توان نشان داد که استفاده از طرح U شکل مقدار  $K_{IC}$  و تافنس شکست را تا حدود ۶٪ افزایش داده است و از آنجا که افزایش تافنس شکست مقاومت به خستگی را افزایش می دهد، می توان گفت راهگاه U شکل مقاومت به خستگی را نیز بهبود داده است.

### ۴- نتیجه گیری

- سیستم راهگاهی با طراحی جدید U شکل، به طور موثری از تلاطم جریان ذوب و تشکیل آخال های اکسیدی و بای-فیلیم جلوگیری کرده است.
- مقادیر انرژی ضربه دمای محیط و دمای ۵۰- درجه سانتیگراد، به ترتیب ۱۱ و ۲۵ درصد برای قطعه ریخته گری شده با سیستم راهگاهی جدید افزایش یافته است.
- بر اساس رابطه بین  $K_{IC}$  و انرژی ضربه می توان گفت راهگاه U شکل مقدار  $K_{IC}$  را تا حدود ۶٪ افزایش داده است.



## مراجع

- [1] K. T. Amatanweze *et al.*, “Effect of Gating Design on Filling and Inclusion Control in an Al-killed Cr-Mo-Ni Steel,” *Int. J. Met.*, pp. 1–18, 2025.
- [2] F. Meurling, A. Melander, M. Tidesten, and L. Westin, “Influence of carbide and inclusion contents on the fatigue properties of high speed steels and tool steels,” *Int. J. Fatigue*, vol. 23, no. 3, pp. 215–224, 2001.  
[۳] م. ع. بوتراپی، غ. کزازی، ب. مصلح، ش. نفیسی، “نگرشی نوین بر طراحی سیستم های راهگامی”، ۱۳۹۶.
- [4] S. H. Majidi and C. Beckermann, “Effect of pouring conditions and gating system design on air entrainment during mold filling,” *Int. J. Met.*, vol. 13, no. 2, pp. 255–272, 2019.
- [5] J. Campbell, *Complete casting handbook: metal casting processes, metallurgy, techniques and design*. Butterworth-Heinemann, 2015.
- [6] R. Dojka, J. Jezierski, and J. Campbell, “Optimized gating system for steel castings,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 27, no. 10, pp. 5152–5163, 2018.
- [7] C. Reilly, N. R. Green, M. R. Jolly, and J.-C. Gebelin, “The modelling of oxide film entrainment in casting systems using computational modelling,” *Appl. Math. Model.*, vol. 37, no. 18–19, pp. 8451–8466, 2013.
- [8] K. O. Findley and E. B. Damm, “The effects of non-metallic inclusions on mechanical properties and performance of steel,” *Met. Mater Eng.*
- [9] R. Roberts, “Interpretive report on small scale test correlations with  $K_{IC}$  data,” *WRC Bull.*, vol. 265, pp. 1–17, 1981.



## Electrochemical Potential Assessment of Liquid Phase Exfoliated Borophene

Hannaneh Kouzehgar<sup>1</sup>, Alireza Gholami Poshtahani<sup>2</sup>, Mohammad Teymoori<sup>3</sup>, Arvin Taghizadeh Tabrizi<sup>4</sup>, Hossein Aghajani<sup>5\*</sup>

<sup>1</sup> Graduated Master Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

<sup>2</sup> PhD Candidate, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

<sup>3</sup> Master Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

<sup>4</sup> Postdoctoral researcher, Department of Applied and Environmental Chemistry, University of Szeged, Szeged, Hungary

<sup>5</sup> Associate professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

\*[haghajani@iust.ac.ir](mailto:haghajani@iust.ac.ir)

### Abstract

2D boron, also called Borophene, is a promising novel material with remarkable physical and chemical characteristics with applications in different aspects of energy storage and conversion. However, the synthesis method is one of the key challenges for synthesizing Borophene. In this study we have synthesized 2D boron with the solvothermal assisted liquid phase exfoliation (SA-LPE) method and formation of a 2D structure was demonstrated by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). Using cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge (GCD) tests the electrochemical performance of the synthesized sample has been evaluated and the sample showed 441 mAh/g capacity in 1 A/g.

**Keywords:** 2D Boron, Borophene, Electrochemical Performance, Solvothermal Assisted Liquid Phase Exfoliation, 2D Materials

### I. INTRODUCTION

Due to the rising of pollution caused by fossil fuels, clean energy sources and systems need to be developed. The energy can be supplied by different sources such as hydropower, wind, solar, etc. The energy provided by these clean sources should be stored and converted, which highlights the development of new materials for energy storage and conversion systems [1,2]. 2D materials are ideal candidates because of their high surface area and unique 2D structures. Among 2D materials, 2D boron, also named Borophene, has shown great characteristics including high surface area and electrical conductivity [3]. Boron, the fifth element in the periodic table, is adjacent to carbon and possesses analogous valence orbitals, indicating potential graphene-like characteristics which are the reasons behind the growing interest in Borophene [4]. Additionally, borophene exhibits outstanding mechanical flexibility and tunable electronic properties, making it suitable for next-generation flexible and wearable devices. Recent theoretical studies have also predicted exceptional ion mobility on borophene surfaces. further enhancing its suitability for fast charging energy devices. These unique features position borophene as a promising candidate in the field of advanced nanomaterials [3,5].

However, due to boron's complex electron structure and fewer electrons in its valence layer, the synthesis of borophene is still challenging [4,6]. Various synthesis methods have been developed, such as chemical vapor deposition (CVD), molecular beam epitaxy (MBE), and liquid-phase exfoliation (LPE). Every method possesses its merits and drawbacks [7]. The CVD and MBE methods require high-temperature, ultrahigh-vacuum environments and a substrate, which limits their usage in energy storage systems, whereas the LPE method produces borophene powder [8,9]. The LPE synthesis method can be combined with a solvothermal approach which leads to the SA-LPE methods.

Borophene can be used for different electrochemical energy storage systems like batteries, supercapacitors, the hydrogen evolution reaction (HER), and oxygen evolution reaction (OER). In this study, we have successfully prepared borophene nanosheets using the SA-LPE method and their electrochemical performance has been evaluated, which can open a path for the usage of borophene in different energy storage systems.

## II. MATERIALS AND METHODS

Initially, 1 g of boron powder (92%, Dr. Theodor Schuchardt München) was dissolved in 100 ml EG ( $\geq 99$ , Dr. Mojallali, Iran) by a magnetic stirrer. The mixture was transferred to a 200 ml autoclave and heated at 200°C for 24 h. After the solvothermal reaction, the suspension underwent ultrasonic treatment using a probe ultrasonic for 2 hours to exfoliate the Borophene nanosheet. The obtained mixture was centrifuged at 3000 rpm for 10 minutes, and the products were collected, washed, and dried at room temperature. Fig 1 illustrates the schematics of the synthesis process.

The morphology of obtained the samples was studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM, MIRA 3 TESCAN-XMU) and the phase of samples was analyzed using an X-ray diffractometer (XRD, Bruker, advance D8, Cu-K $\alpha$  radiation).

The working electrode was prepared by pasting a slurry of synthesized Borophene nanosheet as an active material, polyvinylidene fluoride as a binder, and black carbon as a conductive agent (75:15:10 in mass ratio) in N-methyl-2-pyrrolidone on 1 cm by 1 cm of flag-like Ni foam. Cyclic voltammetry and galvanostatic charge discharge (GCD) tests were carried out in a 3 M KOH solution by using the Radstat10A system (Kianshar Danesh, Iran). The three-electrode system was used, and Ag/AgCl and platinum were used as the reference and counter electrodes, respectively. CV analysis was done in potential range of 0 to 0.5 V in different scan rates and GCD analysis was measured in a potential range of 0 to 0.35 V and a current density of 1A/g.

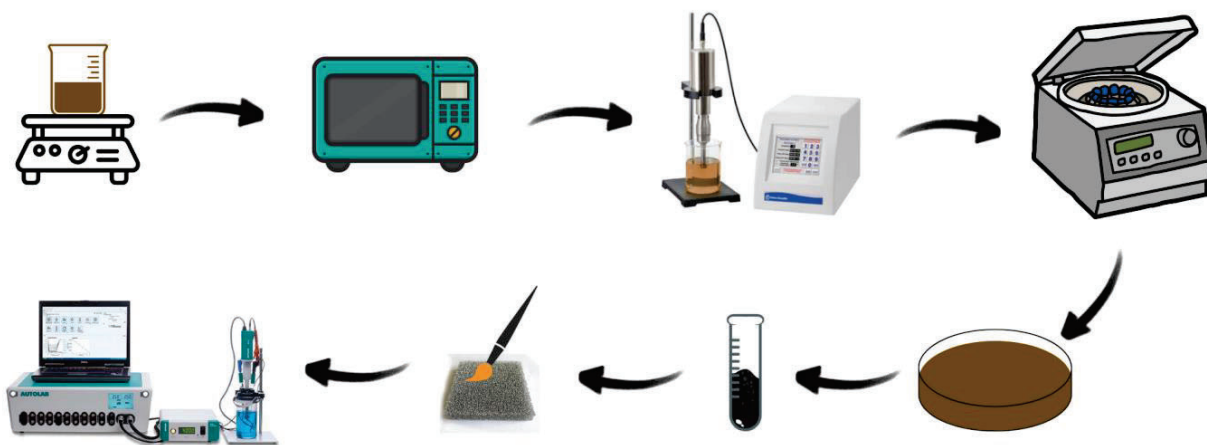


Fig. 1: Schematic of the synthesis process

## III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION

The XRD patterns of bulk boron, the sample after solvothermal, and final borophene sample are shown in Fig 2. The bulk boron that has been used as a precursor includes B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is in accordance with the JCPDS File Card NO. 006-0297. The absence of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase after solvothermal process is due to its reduction and transformation into boron-rich phases, as described in Eq. (1). This indicates that the solvothermal environment not only removes the oxide component but also facilitates partial restructuring of the boron framework.



The XRD pattern of the synthesized borophene corresponds to the  $\beta$ -rhombohedral boron phase, which matches well with JCPDF File Card No. 031-0207. The broadening and reduced intensity of peaks in the borophene profile also suggest the formation of few-layer nanosheets with reduced crystallite size, a characteristic commonly reported for transforming the bulk material into 2D form [10]. According to recent researches [11,12], similar diffraction features have been identified in successfully synthesized borophene, further confirming that the SA-LPE method effectively produces a 2D borophene structure.

The FE-SEM images in Fig 3a and 3b clearly illustrate the morphology of the synthesized borophene nanosheets obtained through the SA-LPE method. Consistent with the XRD results, which confirmed the formation of  $\beta$ -rhombohedral boron based borophene structures, the FE-SEM images reveal thin, wrinkled, and interconnected sheet-like layers characteristic of 2D



borophene. In Fig 3a, the structure appears as stacked and crumpled nanosheets, indicating successful exfoliation of bulk boron into ultrathin layers. This morphology aligns with expectations from LPE-based routes, where mechanical shear and solvent interactions break bulk boron into 2D domains. The high degree of wrinkling also suggests good flexibility and defect-rich edges, which can enhance electrochemical performance by increasing active surface area. In Fig 3b, the sheets appear larger, more open, and flower-like, suggesting that the solvothermal step helped further expand the layers and prevent re-aggregation. As FE-SEM images cleaner boron surfaces and improved sheet formation are observed. The more defined and smoother sheet structures in Fig 3b confirm that the SA-LPE process effectively promotes the formation of few-layer Borophene nanosheets.

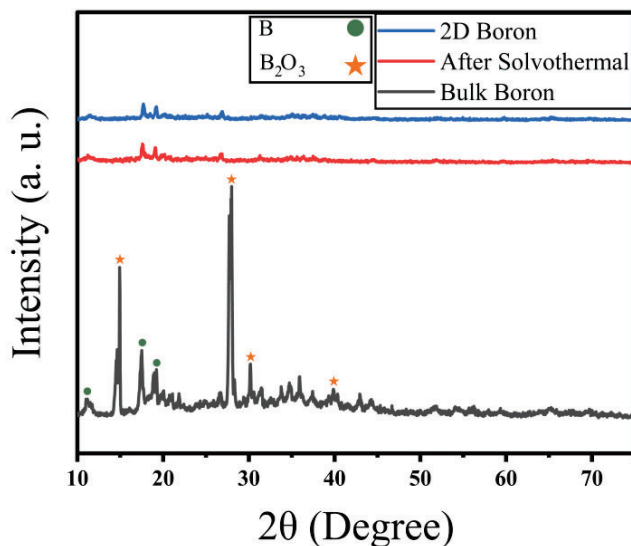


Fig. 2: XRD patterns of Bulk Boron, Solvothermal Boron and Borophene

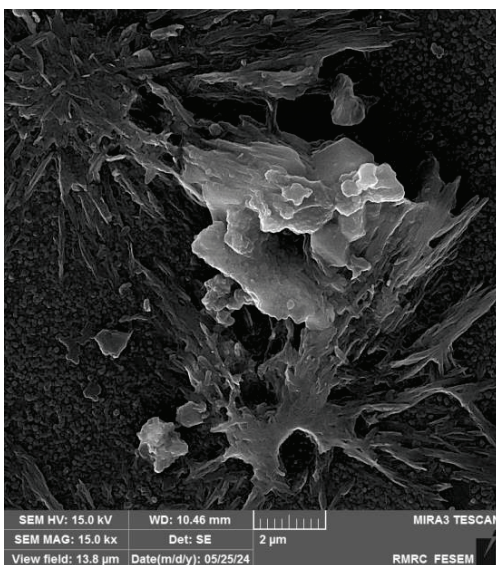


Fig. 3: SEM images of borophene nanosheets

The electrochemical performance of the Borophene electrode, as illustrated in the Fig 4, indicates a hybrid charge storage mechanism combining both pseudocapacitance and battery-type Faradaic reactions, rather than a pure electrical double-layer capacitance (EDLC) behavior. Fig 4a CV curves show prominent redox peaks around 0.3 V, confirming the involvement of Faradaic reactions (where charge is stored through fast, surface-controlled electron transfer and ion adsorption/intercalation).

The enclosed area of the curves increases with the scan rate (from 10 to 100 mV/s), which is a characteristic feature. Correspondingly, Fig 4b GCD plots are non-linear and exhibit discharge plateaus, which further supports the battery-like behavior, unlike the purely triangular shape expected for an ideal EDLC material. The material exhibits excellent low-rate performance, but its capacity shows a high-rate dependence.

Specific capacity ( $C_p$ , in F/g) can be calculated using CV curves as Eq. (2),

$$C_p = A/2(\Delta V) \cdot m \cdot k \quad (2)$$

That  $A$ ,  $\Delta V$ ,  $m$ , and  $k$  show the inside polygon area of the CV curve, voltage period (V), active material mass on the nickel foam (mg), and scan rate (mV/s), respectively. The obtained capacities are depicted in Fig 4c. The Borophene achieves its highest  $C_p$  of approximately 460 F/g at the lowest scan rate (10 mV/s). Capacities of 332, 193, 132, 99, and 77 F/g are also calculated in 20, 40, 60, 80, and 100 mV/s scan rates, respectively.

Similarly, Fig 4d shows the capacity (mAh/g) derived from the GCD data using the discharge time from Eq. (3),

$$HSC = I \cdot T / W \quad (2)$$

Here,  $I$ ,  $T$ , and  $W$  represent current (mA), discharge time (h), and weight of coated active material on nickel foam (g), respectively. The highest capacity is about 441 mAh/g at the low current density of 1 A/g. This high capacity at low rates suggests strong intrinsic charge storage capability. However, as the rate increases from 10 to 100 mV/s in CV curves and from 1 to 10 A/g in GCD plots, the capacity drops sharply to about 77 F/g and 38 mAh/g, respectively. This significant decrease indicates that at high charge/discharge speeds, the kinetics of ion diffusion or intercalation within the Borophene structure become the rate-limiting step, preventing the full utilization of the active material.

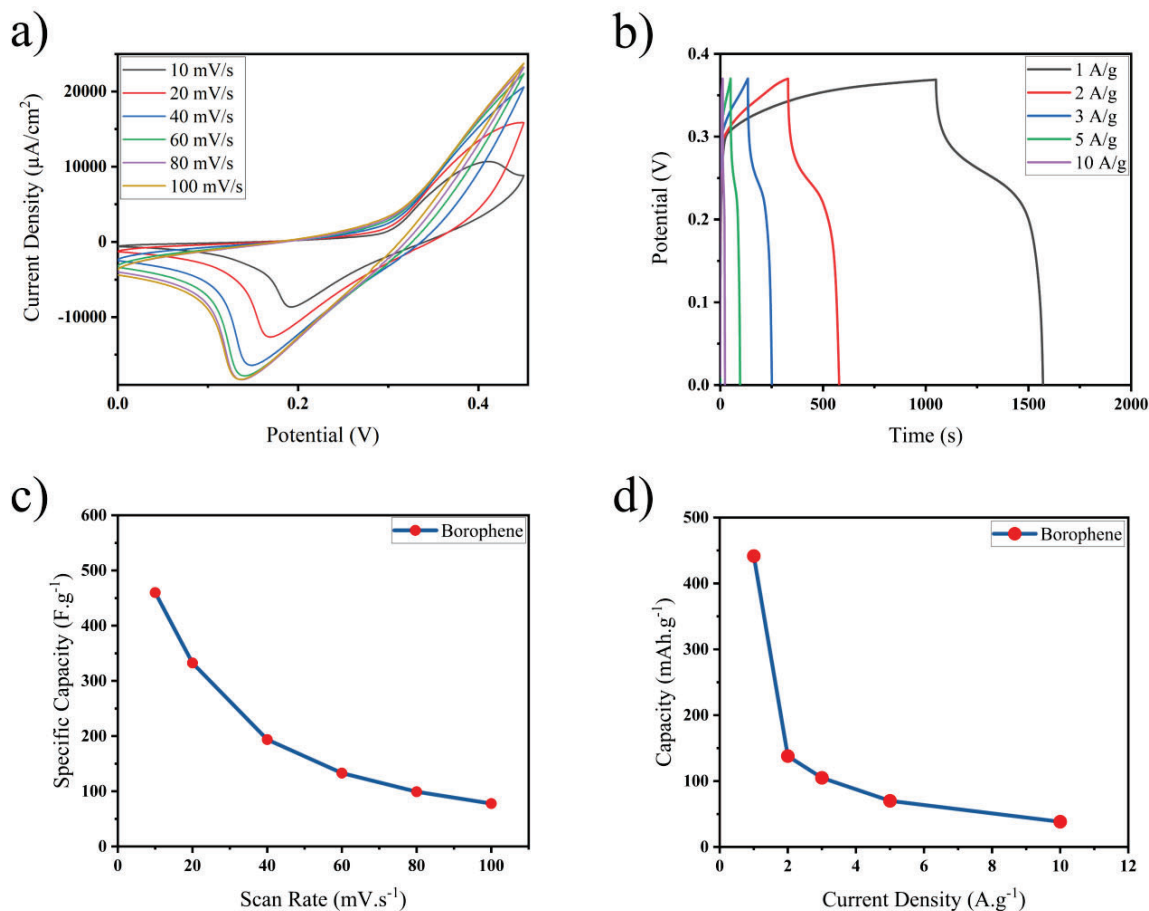


Fig. 4: Electrochemistry behavior of the obtained Borophene sample, a) CV curves at different scan rates, b) GCD plots at different current densities, c) measured specific capacity from CV curves, d) the capacity resulted from GCD plots



In this study, borophene nanosheets were successfully prepared via the Solvothermal Assisted Liquid Phase Exfoliation method. The material exhibits a hybrid charge storage mechanism (pseudocapacitive/Faradaic) confirmed by redox peaks and GCD plateaus. Excellent energy storage capability was shown at low rates, achieving a high capacity of 450 mAh/g at 1 A/g. These results demonstrate Borophene's promise as a high-performance electrode for advanced energy storage applications.

## REFERENCES

- [1] J.B. Goodenough, Energy storage materials: A perspective, *Energy Storage Mater.* 1 (2015) 158–161. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.07.001>.
- [2] A. Shojaeinia, A.G. Poshtahani, S.O. Kia, A. Mashtizadeh, H. Aghajani, A.T. Tabrizi, A Review of Advances in Carbon Dioxide Capture with the Aim of Reusing Them as Fuel, *Univers. J. Carbon Res.* 2 (2024) 1–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.37256/ujcr.2120244303>.
- [3] C. Hou, G. Tai, Z. Wu, J. Hao, Borophene: Current Status, Challenges and Opportunities, *Chempluschem* 85 (2020) 2186–2196. <https://doi.org/10.1002/cplu.202000550>.
- [4] Y. Huang, S.N. Shirodkar, B.I. Yakobson, Two-Dimensional Boron Polymorphs for Visible Range Plasmonics: A First-Principles Exploration., *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 17181–17185. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10329>.
- [5] P. Ranjan, J.M. Lee, P. Kumar, A. Vinu, Borophene: New Sensation in Flatland, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.1002/adma.202000531>.
- [6] J. Joseph, V.S. Sivasankarapillai, S. Nikazar, M.S. Shanawaz, A. Rahdar, H. Lin, G.Z. Kyzas, Borophene and Boron Fullerene Materials in Hydrogen Storage: Opportunities and Challenges, *ChemSusChem* 13 (2020) 3754–3765. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000782>.
- [7] G.J. Adekoya, O.C. Adekoya, M. Muloiw, E.R. Sadiku, W.K. Kupolati, Y. Hamam, Advances In Borophene: Synthesis, Tunable Properties, and Energy Storage Applications., *Small* 20 (2024) e2403656. <https://doi.org/10.1002/sml.202403656>.
- [8] H. Chand, A. Kumar, V. Krishnan, Borophene and Boron-Based Nanosheets: Recent Advances in Synthesis Strategies and Applications in the Field of Environment and Energy, *Adv. Mater. Interfaces* 8 (2021) 1–31. <https://doi.org/10.1002/admi.202100045>.
- [9] T.I. Al Muhimeed, Exploring the potential of liquid phase exfoliation combined solvothermal synthesis of borophene nanosheets for innovative lead and mercury ion detection in electrochemical sensing, 95 (2025) 752–764.
- [10] Y. Jiang, L. Cao, X. Hu, Z. Ren, C. Zhang, C. Wang, Simulating Powder X-ray Diffraction Patterns of Two-Dimensional Materials, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 15123–15132. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02315>.
- [11] N. Taşaltın, C. Taşaltın, S. Güngör, S. Karakuş, İ. Gürol, M. Teker, Volatile organic compound detection performance of Borophene and PANI:β Borophene nanocomposite-based sensors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (2022) 24173–24181. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09109-5>.
- [12] F. Zhang, L. She, C. Jia, X. He, Q. Li, J. Sun, Z. Lei, Z.H. Liu, Few-layer and large flake size borophene: Preparation with solvothermal-assisted liquid phase exfoliation, *RSC Adv.* 10 (2020) 27532–27537. <https://doi.org/10.1039/d0ra03492d>.



# Copper Nanoparticle Synthesis by Electromagnetic Levitation Gas Condensation Method

Fateme Moradiyan<sup>1\*</sup>, Mohammad Halali<sup>2</sup>, Mojgan Sheikhpour<sup>3</sup>

<sup>1</sup> PhD Student, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

<sup>3</sup> Associate Professor of Molecular Genetics, Pasteur Institute of Iran

\*f.moradiyan@sharif.edu

**Abstract-** In this study, the effect of argon cooling and carrier gas flow rate at 1, 5, and 10 l/min on the synthesis of Copper nanoparticles by the Electromagnetic Levitation Gas Condensation method was investigated. Increasing the argon flow rate led to higher agglomeration but produced smaller nanoparticles with a more uniform size distribution. The synthesized particles exhibited a predominantly spherical morphology, and at 10 l/min all particles were below 100 nm, which is desirable considering the antibacterial properties of copper for combating infectious diseases.

**Keywords** - Argon flow rate, Copper nanoparticles, Electromagnetic levitation, Gas condensation, Rapid solidification

## I. INTRODUCTION

Nanomaterials are defined by having at least one characteristic dimension between 1 and 100 nm[1]. One of the advanced physical techniques for producing high-purity Nanopowders is Electromagnetic Levitation Gas Condensation (ELGC) method. In this method, the metal is melted in a levitated state without any contact with a crucible[2, 3], using an induced electromagnetic field that simultaneously generates heating and levitation forces[3]. High-frequency induction coil generates an alternating magnetic field that induces surface eddy currents in the sample[4]. Their interaction yields a Lorentz force sufficient to counter gravity and achieve crucible-free levitation, while Joule heating from the induced currents provides the thermal input for melting[5].

Recently, various nanoparticles—Ag[6], Ni[7], Fe[8], Zn[9], Ti[4], Al[2], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[10], and ZnO[11]—have been obtained via ELGC. The interaction of ascending metal vapor with the carrier gas produces a supersaturated vapor–gas mixture, providing the homogeneous nucleation[9]. Particle size in ELGC depends on the carrier-gas flow and properties, as well as the evaporation temperature[4]. Owing to rapid quenching and high supersaturation, ELGC typically produces narrow size distributions. Evaporated metal atoms rapidly lose kinetic energy through collisions with the inert gas and form clusters that evolve by nucleation, growth, and subsequent coagulation/coalescence[12, 13]. Under rapid solidification, larger undercooling lowers the nucleation barrier, promotes a higher nucleation density, and yields finer particle sizes; however, excessive undercooling can limit subsequent growth[12, 14].

Here, we focus on copper nanoparticles (Cu<sup>NPs</sup>) and investigate how the argon cooling-gas flow rate (1, 5, and 10 l/min) governs primary particle size, agglomeration behavior, and size distribution in ELGC, using FESEM, TEM, EDS, ICP-OES to connect processing conditions to nucleation–growth–coagulation kinetics.

## II. MATERIALS AND METHODS

The starting material consisted of ≈0.6 g of copper wire, 99.9% pure according to ICP-OES analysis. A 15 kW, 450kHz RF generator manufactured by Tapka was used as power generator. Electromagnetic levitation coils were wound using annealed 4mm OD copper tubes. Composition of the samples was analyzed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) using a MIRA3 TESCAN system. Surface morphology of the nanoparticles was examined using field emission scanning electron microscopy (FESEM, MIRA3 TESCAN) and transmission electron microscopy (TEM, EM 208S).

Fig. 1 demonstrates the schematic of the ELGC setup used in this study. An inert argon carrier gas enters from the bottom of the vertically mounted quartz tube. The sample holder feeds a Copper sample into the gap of the levitation coils; once levitated, the holder is retracted downward. The ascending metal vapor undergoes condensation and coagulation to form Cu<sup>NPs</sup>, which are entrained by the argon (cooling/carrier) gas and collected in a dreschel bottle with n-hexane.

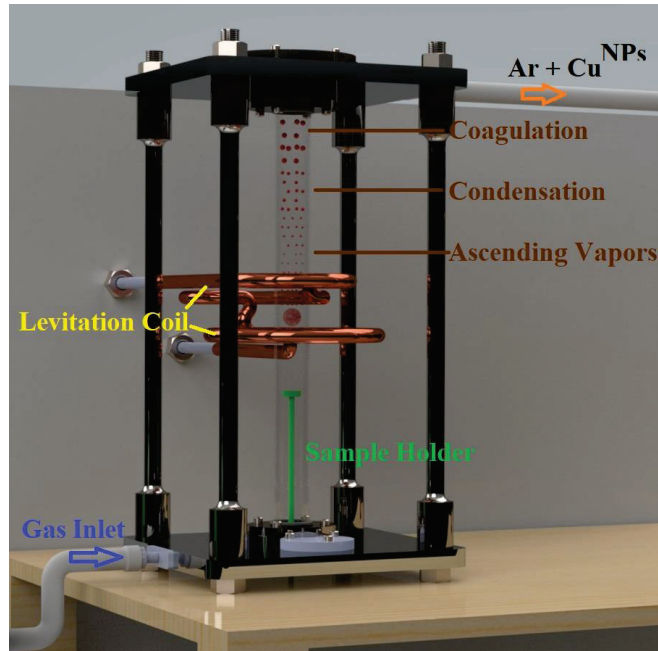


Fig. 1: Schematic of the ELGC: a high-frequency induction coil levitates and melts the copper feed; argon enters from the bottom of the vertical quartz tube, entrains the evaporated metal species, and carries the condensed Cu<sup>NPs</sup> to the collection port.

### III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION

Fig. 2 indicates FESEM micrographs of Cu<sup>NPs</sup> synthesized by ELGC method using argon gas. Across all conditions, agglomerated clusters composed of predominantly spherical primary Cu<sup>NPs</sup> are observed. Particle-size statistics ( $n = 20$ ) reveal a clear flow-rate dependence: at 10 l/min, 100% of the counts fall within 50–100 nm. At 5 l/min, the distribution broadens to a quasi-bimodal with 50% in 50–100 nm, 45% in 100–200 nm, and 5% in 200–300 nm. At 1 l/min, the histogram shifts toward larger sizes, with 25% in 50–100 nm, 70% in 100–200 nm, and a 5% tail in 300–400 nm.

These trends indicate that higher flow rate shortens residence time and intensifies quenching, thereby suppressing coalescence/growth and yielding finer, narrowly distributed primaries; conversely, lower flow permits growth, leading to broader size distributions with larger particles. Morphologically, agglomeration appears more compact at higher flow, consistent with increased collision frequency in the carrier-gas stream. These results are consistent with the findings reported by Ghildiyal et al. who observed compact aggregate structures for paramagnetic Cu<sup>NPs</sup> formed by ELGC[15].

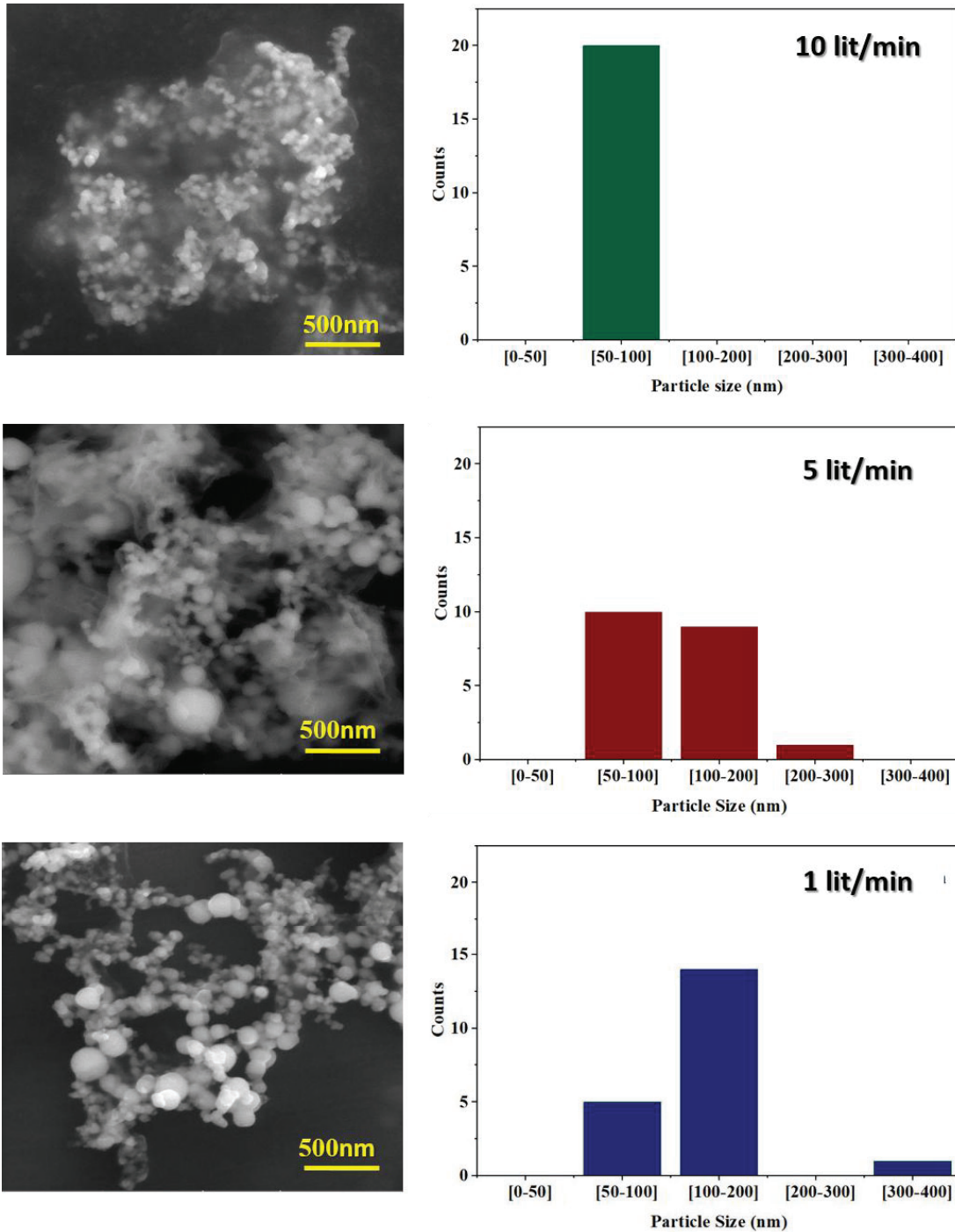


Fig. 2: FESEM micrographs (left; 500 nm scale bars) and particle-size histograms (right) of ELGC-synthesized Cu<sup>NPs</sup> at argon flow rates of 10, 5, and 10 l/min (top to bottom). Increasing the flow rate yields finer primary particles and a narrower size distribution (10 l/min: all counts in 50–100 nm), whereas lower flow rates extend residence time, enabling coalescence/growth and producing broader, bimodal distributions with larger particles. All samples exhibit agglomerated clusters composed of predominantly spherical primaries.

Fig. 3 (a) shows TEM image of ELGC-synthesized Cu<sup>NPs</sup> at an argon flow rate of 5 l/min, showing chain-like agglomerates composed of predominantly spherical primaries with occasional interparticle necks. Fig. 3. (b) FE-SEM micrograph of the same sample revealing open, cluster-type assemblies rather than compact masses—consistent with the broader 50–200 nm size spread at this flow. (c) EDS elemental maps confirming a Cu-rich composition with uniform spatial distribution. EDS analysis confirmed a composition of over 95wt% copper, with the detected oxygen attributed to sample preparation for FESEM and potential surface oxidation[16].

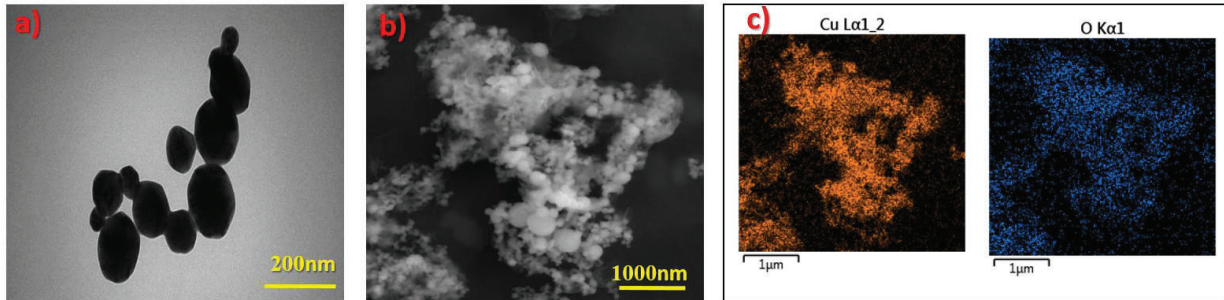


Fig. 3: Cu<sup>NPs</sup> produced by ELGC at 5 l/min Ar cooling gas. (a) TEM, spherical primaries forming agglomerates with occasional necks; (b) FE-SEM, open cluster morphology; (c) EDS maps—Cu-rich with minor oxygen.

Tuning the carrier-gas flow rate is critical for reliable ELGC operation. Although lowering the flow can, in principle, reduce collision frequency, excessively low flow impairs aerosol transport: freshly condensed Cu<sup>NPs</sup> tend to deposit on the quartz tube, and the weakened upward momentum allows partial plume collapse and gravitational fallback (Fig. 4a and b). These effects decrease powder yield at the collector and promote uncontrolled wall-mediated growth/agglomeration, compromising size uniformity. Conversely, an adequately high flow maintains particles in suspension, ensures efficient entrainment to the downstream collector, and simultaneously shortens residence time thereby suppressing coalescence. Hence, an optimized (not minimal) flow is required to balance transport efficiency with control over agglomeration and growth.

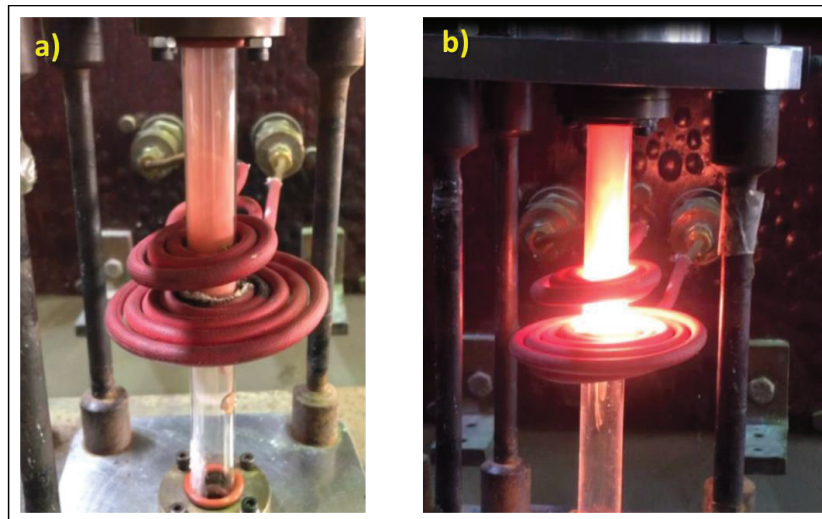


Fig. 4: Effect of carrier-gas flow in ELGC: (a and b) insufficient flow causes wall deposition and plume collapse, lowering collection efficiency.



This research explored the production of high-purity Cu<sup>NPs</sup>. Levitation techniques provide a practical platform for laboratory studies of molten materials at very high temperatures. In recent years, the ELGC is shown itself as a promising method to produce metal and oxide nanoparticles. Higher flow rates shorten the residence time of nascent particles, restricting coalescence and growth processes, which in turn produces smaller and more uniformly sized nanoparticles.

This study demonstrates that ELGC can produce high-purity copper nanoparticles (Cu<sup>NPs</sup>) with predominantly spherical primaries and agglomerated cluster morphology. The carrier-gas flow rate is the dominant knob controlling size and dispersion: at 10 l/min all counted particles fall within 50–100 nm, whereas 5 and 1 l/min yield broader (quasi-bimodal) distributions extending to 200–300 nm and 300–400 nm, respectively. The trend is consistent with residence-time/quench effects and higher flows shorten growth and coalescence, producing smaller, more uniform primaries, while EDS confirms Cu-rich composition with only minor surface oxidation. These results highlight ELGC as a practical route to high-purity Cu<sup>NPs</sup> and underscore the need to optimize carrier-gas flow to balance transport efficiency against agglomeration and growth.

## REFERENCES

1. Baig, N., I. Kammakakam, and W. Falath, Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. Materials Advances, 2021.
2. Sabouni Tabari, R. Halali, M. A. Javadi, Akbar. Khanjanpour, Mohammad Hassan, Experimental Analysis and Characterization of High-Purity Aluminum Nanoparticles (Al-NPs) by Electromagnetic Levitation Gas Condensation (ELGC). Nanomaterials, 2020. 10(10): p. 2084.
3. Spitanos, S., et al., New technology for large scale electromagnetic levitation melting of metals. Magnetohydrodynamics, 2015. 51: p. 121-132.
4. Vahid Mohammadi, A. Halali, M., Synthesis and characterization of pure metallic titanium nanoparticles by an electromagnetic levitation melting gas condensation method. RSC Advances, 2014. 4(14): p. 7104-7108.
5. Liu, W., W. Zhang, and W. Chen, Simulation analysis and experimental study of the diamagnetically levitated electrostatic micromotor. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019. 492: p. 165634.
6. Malekzadeh, M. Halali, M., Production of silver nanoparticles by electromagnetic levitation gas condensation. Chemical Engineering Journal, 2011. 168(1): p. 441-445.
7. Moghimi, Z.A. Halali, M. Nusheh, M., An investigation on the temperature and stability behavior in the levitation melting of nickel. Metallurgical and Materials Transactions B, 2006. 37(6): p. 997-1005.
8. Kermanpur, A.R., B. Nekooei. Vaghayenegar, M. Yazdabadi, H. Ghasemi, Bulk synthesis of monodisperse Fe nanoparticles by electromagnetic levitational gas condensation method. Materials Letters, 2009. 63: p. 575-577.
9. Vaghayenegar, M.K., A. Abbasi, M. H. Ghasemi Yazdabadi, H., Effects of process parameters on synthesis of Zn ultrafine/nanoparticles by electromagnetic levitational gas condensation. Advanced Powder Technology, 2010. 21(5): p. 556-563.
10. Kapinos, A., et al., Continuous Synthesis of Iron Carbide Nanoparticles by the Induction Flow Levitation Technique. Inorganic Materials, 2024. 60(11): p. 1319-1326.
11. Vaghayenegar, M.K., Ahmad Abbasi, Mohammad Hasan, Formation mechanism of ZnO nanorods produced by the electromagnetic levitational gas condensation method. Scientia Iranica, 2011. 18: p. 1647-1651.
12. Jalal, V.J., O.G. Abdullah, and S.S. Abdulkareem, Numerical analysis of heat removal from gas phase clusters during condensation of Cu nanoparticles under Ar atmosphere. Results in Physics, 2019. 13: p. 102287.
13. Malekzadeh, M., Halali, M. An Investigation on Production of Silver Nanopowder by Electromagnetic Levitation Melting Method, in Material Science and Engineering. 2010, Sharif university of technology: Iran.
14. Bracker, G.P., et al., Dynamic nucleation in sub-critically undercooled melts during electromagnetic levitation. Materialia, 2022. 26: p. 101623.
15. Ghildiyal, P., et al., Magnetic-field directed vapor-phase assembly of low fractal dimension metal nanostructures: experiment and theory. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021. 12(16): p. 4085-4091.
16. Zhigach, A., et al., Synthesis of pure titanium carbide and titanium carbide/hydride core-shell nanoparticles via the flow-levitation method, and their characterization. Journal of Alloys and Compounds, 2020. 819: p. 153054.

## بررسی درشت‌ساختار و ریزساختار اتصال فراصوتی آلومینیم به مس

علی مجاورپور<sup>۱</sup>، توحید سعید<sup>۲</sup>، فرید بشیرزاده<sup>۳</sup>

- ۱- دانشجوی دکتری مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند  
۲- عضو هیات علمی دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند  
۳- دانشجوی دکتری مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند  
saeid@sut.ac.ir

### چکیده

جوشکاری فراصوتی آلومینیم به مس در صنایع خودروسازی و تولید انرژی کاربرد زیادی دارد. در این مطالعه جوشکاری فراصوتی ورق‌های آلومینیم و مس به ضخامت هرکدام ۰/۳ میلی‌متر در فشارهای ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ مگاپاسکال صورت گرفت. نمونه‌ها برای مطالعات درشت و ریزساختاری متالوگرافی شدند. بررسی درشت‌ساختار، جهت سیلان مواد از زیر قله‌های شیپوره به داخل دره‌ها را نشان داده و ضخامت ورق‌ها زیر قله برای مس و آلومینیم به ترتیب ۲۱۸/۵۳ و ۱۴۶/۴۵ محاسبه شدند. این اختلاف در ضخامت، سیلان بیش‌تر آلومینیم نسبت به مس را بدلیل سختی پایین‌تر آن نشان می‌دهد. در بررسی ریزساختار، تشکیل قفل مکانیکی بواسطه‌ی اعمال تنش برشی و تغییرشکل پلاستیک در فصل مشترک مشاهده شد. نتایج نقشه عنصری ناحیه نفوذی بین آلومینیم و مس را نشان داد که در طول فصل مشترک در اثر افزایش دما می‌تواند رخ دهد. ایجاد قفل مکانیکی به همراه نفوذ عنصری دو مکانیزم تشکیل اتصال فراصوتی است.

کلمات کلیدی: جوشکاری فراصوتی، ریزساختار، قفل مکانیکی، اتصال غیرمشابه

### ۱- مقدمه

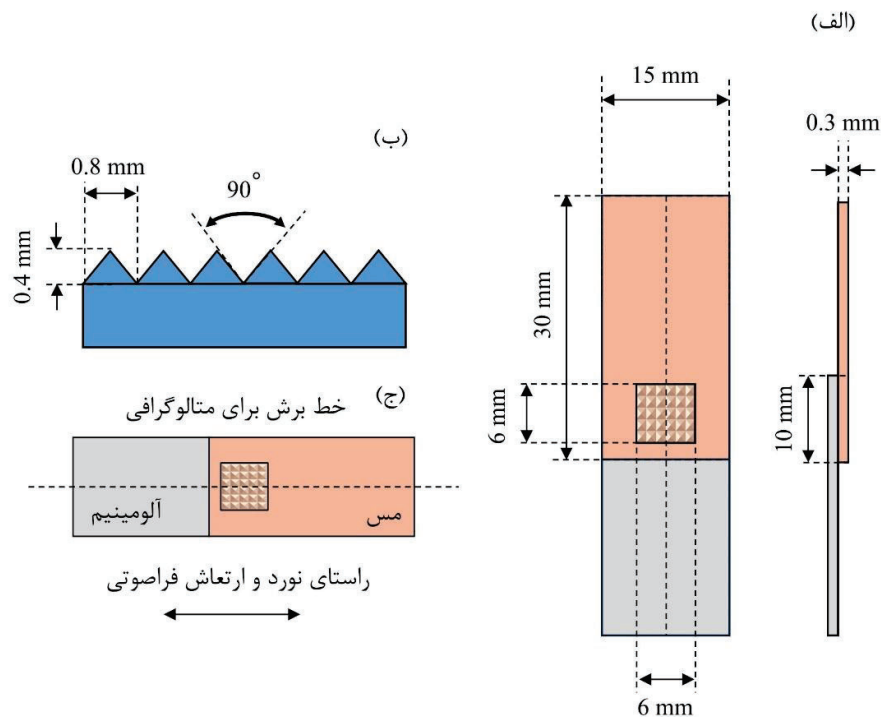
اتصال آلومینیم و مس به دلیل هدایت الکتریکی بالا و مقاومت به خوردگی، در صنایع مختلف به‌ویژه باتری‌های لیتیوم یونی کاربرد گسترده دارد. مهم‌ترین چالش این اتصال، محدودیت حلالیت مس در آلومینیم و تشکیل ترکیبات بین‌فلزی ترد مانند  $Al_2Cu$  و  $AlCu$  است که همراه با اختلاف ضریب انبساط و هدایت حرارتی این دو فلز، سبب ایجاد تنش پسماند، افت خواص مکانیکی و بروز ترک در اتصال می‌شود [۵-۱۱]. از روش‌های جوشکاری ذوبی این اتصال می‌توان به جوشکاری لیزر [۸-۱۰] و مقاومتی نقطه‌ای [۹، ۱۰] اشاره کرد که به‌دلیل بازتاب سطحی بالای آلومینیم و مس (اتلاف انرژی) در جوشکاری لیزر و مقاومت الکتریکی پایین این دو فلز که نامناسب برای جوشکاری مقاومتی نقطه‌ای است و تشکیل ترکیبات بین‌فلزی ترد، با چالش همراه‌اند و کیفیت اتصال را کاهش می‌دهند [۷، ۱۱، ۱۲]. از این‌رو روش‌های جوشکاری حالت جامد مانند جوشکاری همزن اصطکاکی [۱۳، ۱۴]، فراصوتی [۵-۱۱، ۱۲] و نفوذی [۱۵، ۱۶] استفاده شدند. روش نفوذی به‌دلیل افزایش ضخامت لایه بین‌فلزی با افزایش دما و زمان نگهداری و مصرف انرژی بالا نامطلوب بوده و جوشکاری همزن اصطکاکی نیز برای اتصال ورق‌های نازک مناسب نیست [۱۳، ۱۵]. جوشکاری فراصوتی با مصرف انرژی کم، زمان کوتاه فرایند، دمای پایین جوشکاری و سازگاری با محیط زیست، گزینه‌ای مناسب برای اتصال ناهمجنس آلومینیم-مس محسوب می‌شود؛ در این روش با اعمال تنش برشی ناشی از ارتعاش، ایجاد تغییرشکل پلاستیک، افزایش دما و تشکیل قفل مکانیکی، اتصال شکل می‌گیرد [۱۷].

مطالعات نشان داده‌اند که با افزایش زمان و انرژی جوشکاری فراصوتی، ناپیوستگی‌های فصل مشترک از بین رفته، درصد اتصال و استحکام مکانیکی افزایش می‌یابد [۱۸، ۱۹]. همچنین افزایش دما ضمن تسهیل تغییرشکل پلاستیک، ایجاد ناحیه نفوذی در فصل مشترک را به‌دنبال دارد و تبلور مجدد دانه‌های آلومینیم را در نزدیکی فصل مشترک سبب می‌شود، درحالی‌که ساختار نوردی در فاصله دورتر باقی می‌ماند و تغییر قابل‌توجهی در ساختار مس مشاهده نمی‌شود [۲، ۴، ۲۰]. بررسی سختی نشان داد که سختی نزدیک فصل مشترک به‌دلیل دمای بالاتر کاهش می‌یابد و افزودن لایه میانی AA2219 این افت را تشدید می‌کند [۲۱]. بیش‌تر پژوهش‌ها عدم تشکیل ترکیبات بین‌فلزی در اتصال مستقیم آلومینیم-مس را گزارش کرده‌اند [۱، ۱۷، ۲۲] که به چسبیدن مکانیکی آلومینیم به مس در مرحله اولیه و سپس ایجاد اتصال آلومینیم-آلومینیم نسبت داده شده است [۱۷].

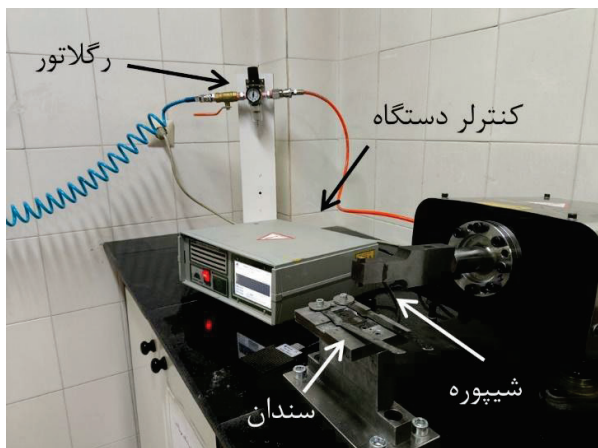
مطالعه حاضر درشت‌ساختار، ریزساختار و روند تشکیل اتصال فراصوتی آلومینیم به مس بررسی خواهد شد تا درک بهتری از این اتصال حاصل شده و با جزئیات بیشتری بررسی شود.

## ۲- روش پژوهش

مواد استفاده شده در این پژوهش آلومینیم خالص (خلوص <math>99.99\%</math>) و مس الکتریکی (خلوص <math>99.95\%</math>) بودند. ورق‌ها تا ضخامت <math>0.3\text{ mm}</math> میلی‌متر نورد شده و به ابعاد <math>15\text{ mm} \times 30\text{ mm}</math> برش داده شدند (مطابق شکل ۱-الف). پس از تهیه نمونه‌ها در استون خالص بصورت فراصوتی چربی زدایی شدند. نمونه‌های آماده شده در فشارهای <math>0.3</math>، <math>0.4</math> و <math>0.5</math> مگاپاسکال و ثوابتی که در جدول ۱ نشان داده شده جوشکاری شدند. در طول جوشکاری مس در بالای آلومینیم و زیر شیپوره قرار گرفت. دستگاه جوشکاری مورد استفاده ساخت شرکت ساواتجارت زاگرس بوده و اجزای دستگاه در شکل ۲ داده شده است. ابعاد نوک شیپوره <math>6\text{ mm} \times 6\text{ mm}</math> و برای هر دو شیپوره و سندان الگوی هرمی شکل انتخاب شد (مطابق شکل ۱-ب). نمونه‌ها پس از جوشکاری برای بررسی ریزساختار بصورت طولی (موازی با جهت ارتعاش و نورد) با وایرکات برش داده شدند (شکل ۱-ج). پس از مانت نمونه‌ها با سنباده‌های با عدد مش ۲۲۰ تا ۳۰۰۰ سنباده‌زنی و در نهایت با ذرات <math>0.3\text{ }\mu\text{m}</math> اکسید آلومینیم پولیش شدند. حکاکی سمت مس با محلول ۶۵٪ اسید نیتریک (<math>65\% \text{HNO}\_3</math>) به مدت ۱ ثانیه صورت گرفت تا ریزساختار میکروسکوپی آشکار شود. بررسی درشت‌ساختار و ریزساختار اتصال ابتدا با میکروسکوپ نوری Olympus مدل PMG 3 و سپس برای بررسی بیش‌تر فصل مشترک، تهیه نقشه عناصر و آنالیز EDS از میکروسکوپ الکترونی روبشی (نشر میدان) Tescan مدل MIRA 3 استفاده شد. خلاصه‌ای از مراحل انجام شده بصورت فلوجارت در شکل ۳ نشان داده شدند.



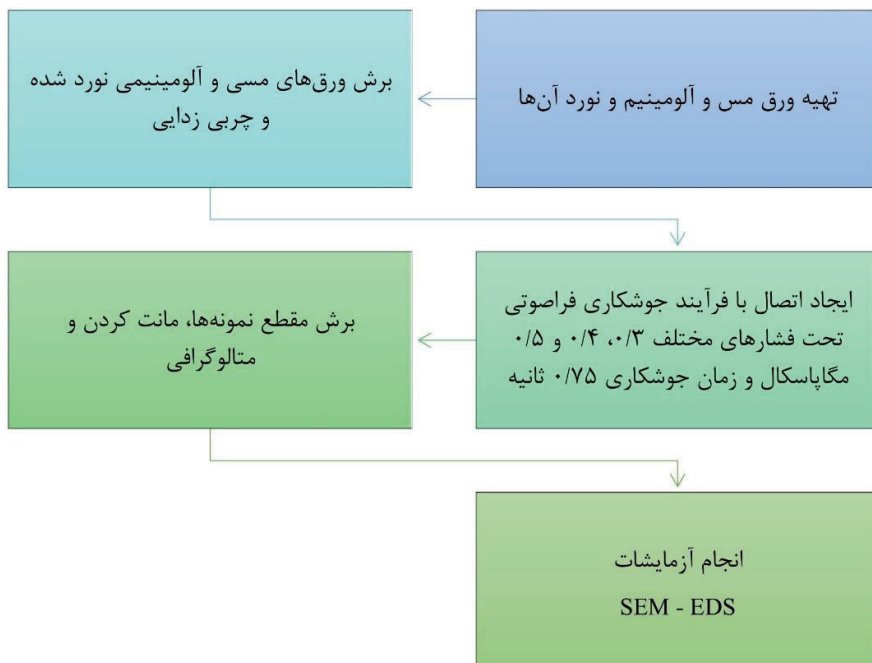
شکل ۱- الف) ابعاد نمونه‌های جوشکاری شده و ناحیه جوش، ب) ابعاد و شکل دندانه‌های شیپوره و ج) خط برش وایرکات.



شکل ۲- دستگاه جوشکاری مورد استفاده و اجزای آن.

جدول ۱- ثوابت و پارامتر جوشکاری فراصوتی در این مطالعه.

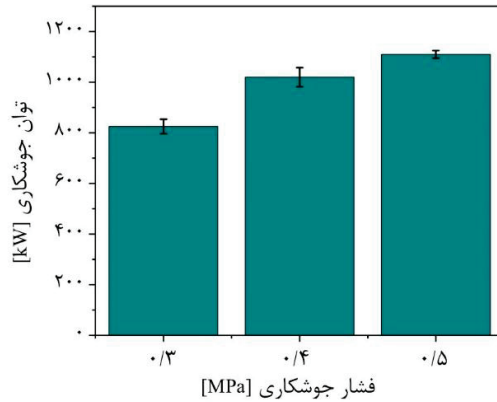
زمان جوشکاری [s]	فشار [MPa]	فرکانس [kHz]	دامنه نوسان [μm]	حداکثر توان دستگاه [kW]
۰/۷۵	۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵	۲۰	۴۰	۳



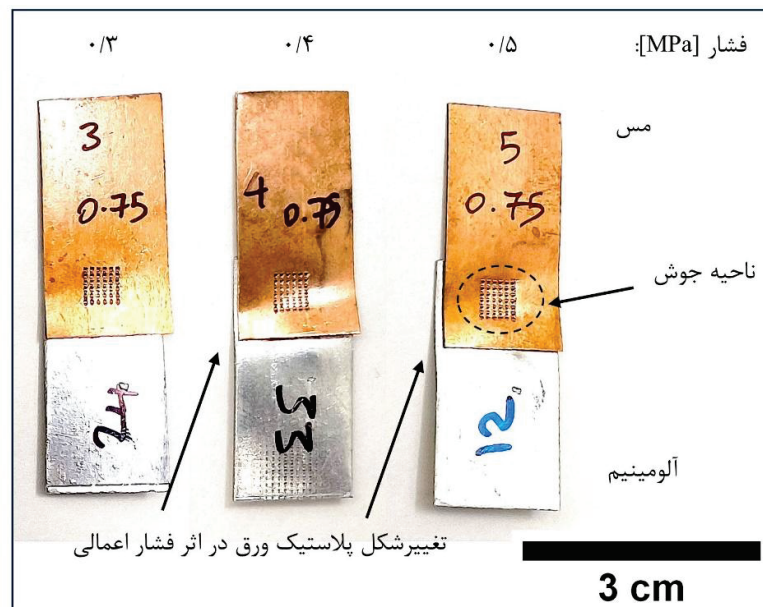
شکل ۳- فلوچارت مراحل پژوهش صورت گرفته.

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

شکل ۴ توان جوشکاری محاسبه شده برای فشارهای مختلف را نشان می‌دهد. طبق این شکل مشاهده می‌شود که افزایش فشار باعث افزایش توان جوشکاری شده است. دلیل این موضوع تعامل بیش‌تر سطوح ورق‌ها با افزایش فشار و نیاز به توان بالاتر برای تامین تنش برشی لازم جهت تغییرشکل پلاستیک می‌تواند باشد که متعاقباً توان جوشکاری را افزایش می‌دهد. ظاهر اتصال‌های ایجاد شده در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. ناحیه جوش و اثر ۳۶ دندانه شیپوره که وارد نمونه مسی شده‌اند در این شکل قابل مشاهده است. سطح مقطع ناحیه تماس شیپوره با نمونه مس در ادامه بررسی خواهد شد. مورد قابل توجه در این شکل خم شدگی و تغییرشکل پلاستیک اطراف ورق بالایی (مس) با افزایش فشار اعمالی است. بدلیل تمرکز تنش که در اطراف ناحیه تماس شیپوره با ورق وجود دارد، افزایش فشار جوشکاری باعث ایجاد اعوجاج در ورق‌ها می‌شود [۴].



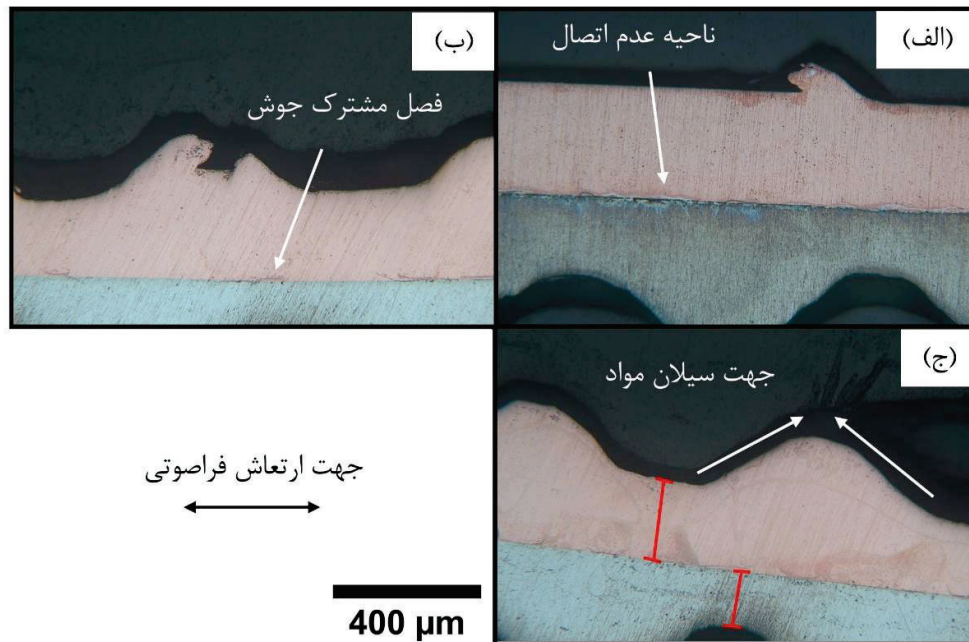
شکل ۴- توان جوشکاری برحسب فشارهای مختلف جوشکاری.



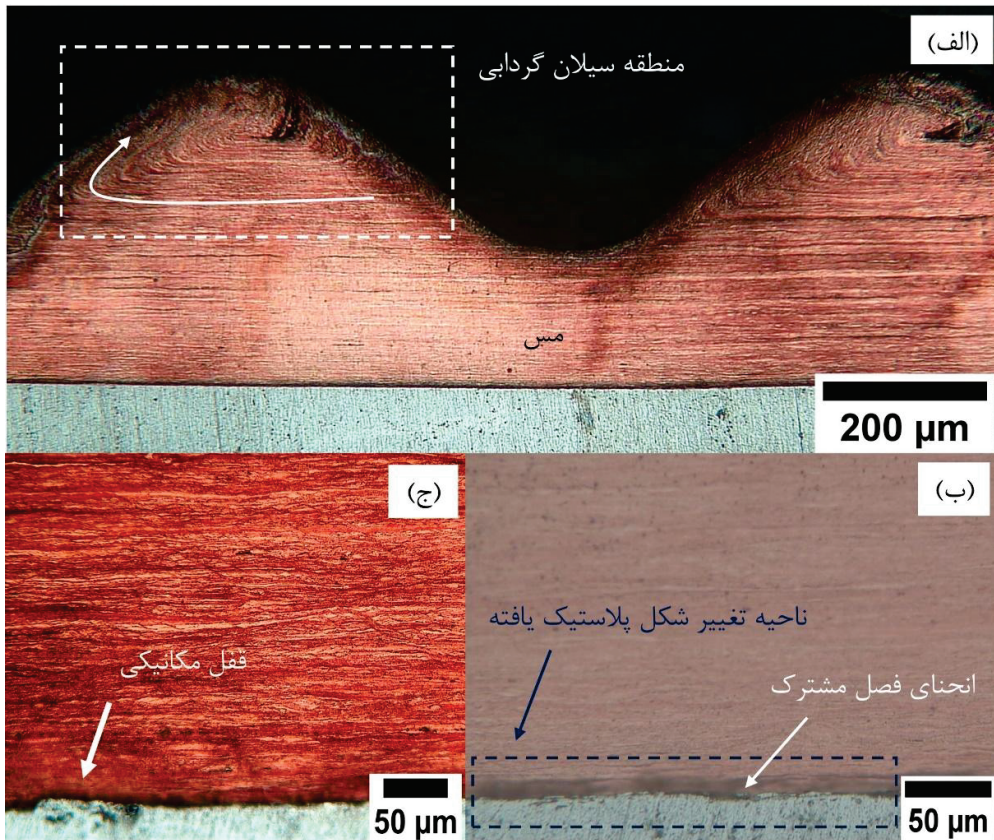
شکل ۵- ظاهر نمونه‌های جوشکاری شده در فشارهای مختلف ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ مگاپاسکال.

شکل ۶ بزرگنمایی بالاتر از فصل مشترک اتصال فراصوتی را نشان می‌دهد. شکل ۶-الف مربوط به نمونه جوشکاری شده در فشار ۰/۳ مگاپاسکال است. در این شکل ناحیه عدم اتصال با پیکان مشخص شده و همچنین سیلان ناقص در سطح مس

مشاهده می‌شود. پایین بودن فشار در این نمونه می‌تواند منجر به کاهش اصطکاک و دما شود. مطالعات نشان دادند که افزایش دما با اصطکاک، تغییر شکل پلاستیک را تسهیل کرده و منجر به افزایش درصد اتصال و سیلان مواد می‌شود [۲, ۴, ۲۳]. با مقایسه نمونه‌های جوشکاری شده در فشارهای ۰/۴ و ۰/۵ مگاپاسکال (شکل ۶-ب و ج) افزایش سیلان مواد با افزایش فشار (دمای بالاتر) قابل مشاهده است. فصل مشترک بین آلومینیم و مس در شکل ۶-ب با پیکان نشان داده شده که ریزساختار فصل مشترک در ادامه بصورت دقیق‌تر بررسی خواهد شد. در جوشکاری فراصوتی سیلان مواد از زیر قله‌های شیپوره به داخل دره‌های آن صورت می‌گیرد [۲۴]. شکل ۶-ج جهت سیلان مواد در مس را نشان می‌دهد. در این شکل ضخامت ناحیه زیر قله شیپوره و سندان برای مس و آلومینیم با علامت قرمز رنگ مشخص شده‌اند. برای مس مقدار اندازه‌گیری شده ۲۱۸/۵۳ و برای آلومینیم ۱۴۶/۴۵ میکرومتر است. دلیل اختلاف در سختی پایین آلومینیم نسبت به مس می‌تواند باشد که تغییر شکل پلاستیک بیش‌تری را تجربه می‌کند. برای بررسی رفتار کرنشی دانه‌های مس در برابر تغییر شکل پلاستیک، سطح مقطع مس حکاکی و ریزساختار آن نمایان شد. شکل ۷-الف ریزساختار نمونه جوشکاری شده در فشار ۰/۵ مگاپاسکال را نشان می‌دهد. همان‌طور که با پیکان نشان داده شده، دانه‌های مس در جهت سیلان ماده کرنش یافته‌اند. به دلیل زمان جوشکاری نسبتاً بالا سیلان ماده به خوبی صورت گرفته است. ریزساختار دانه‌های کشیده شده سیلان ماده را بهتر از ریزساختار هم‌محور مشخص کرده است چون دانه‌های کشیده در جهت سیلان دچار چرخش می‌شوند. نواحی سطحی مس در تماس با شیپوره میزان خوردگی بیش‌تری را در معرض محلول حکاکی داشته‌اند که می‌تواند به وجود کرنش بالا در این نواحی و چگالی بالای نابعایی‌ها مربوط باشد. از عوامل دیگر خوردگی بیش‌تر این نواحی به تجمع محلول حکاکی در این نواحی می‌توان اشاره کرد که ناحیه خالی بین مانت و نمونه است.

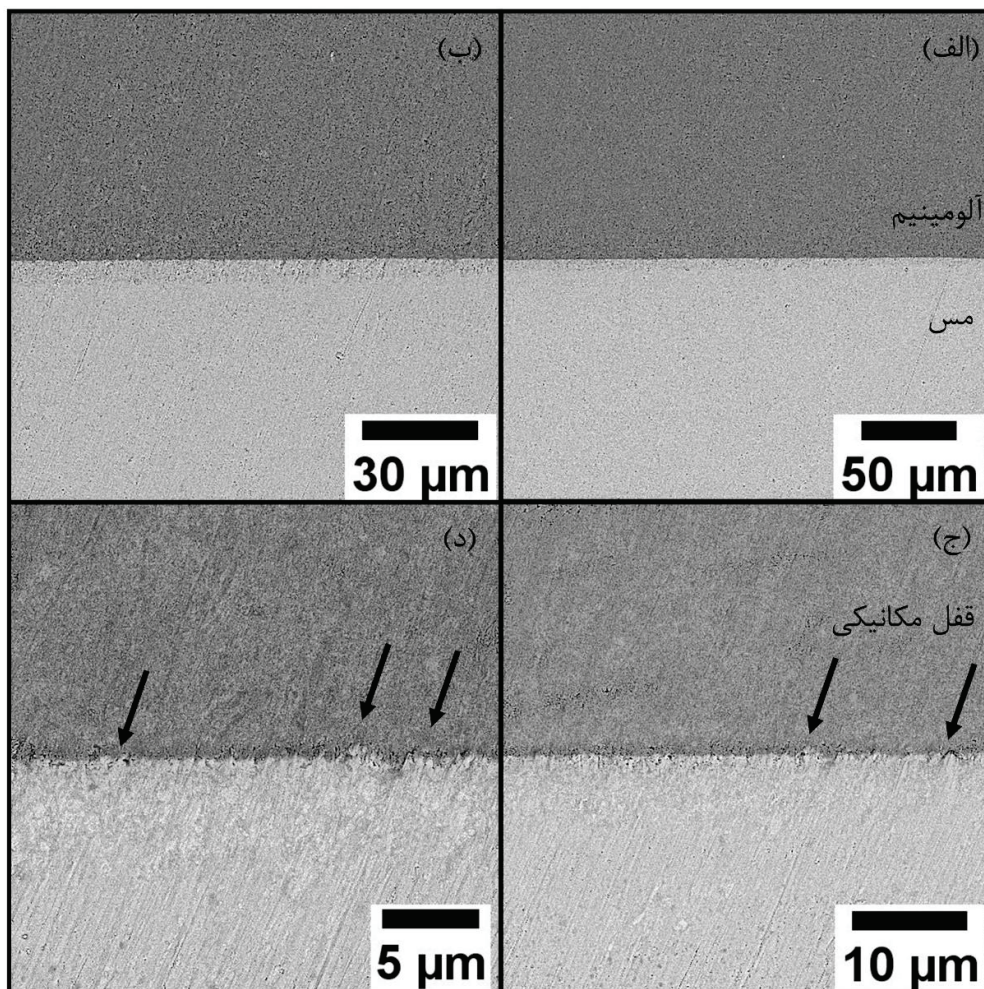


شکل ۶- سطح مقطع نمونه‌های اتصال داده شده در فشارهای الف) ۰/۳، ب) ۰/۴ و ج) ۰/۵ مگاپاسکال.



شکل ۷- ریزساختار حکاکی شده فصل مشترک نمونه‌های جوشکاری شده در فشارهای: الف) ۰/۳، ب) ۰/۴ و ج) ۰/۵ مگاپاسکال.

در شکل ۷-ب بزرگنمایی بالاتر از ریزساختار نمونه جوشکاری شده در فشار ۰/۴ مگاپاسکال نشان داده شده است. نواحی تغییرشکل یافته مس در فصل مشترک با کادر نشان داده شده‌اند. در این شکل، در خود فصل مشترک می‌توان انحنای ایجاد شده در اثر تغییرشکل پلاستیک و ارتعاش را مشاهده کرد که با پیکان مشخص شده است. ارتعاش نوسانی ایجاد شده در حین فرآیند جوشکاری ممکن است دلیل این انحنای ایجاد شده در فصل مشترک باشد [۲۵]. ایجاد انحنای در فصل مشترک جوش برای افزایش استحکام ضروری است. شکل ۷-ج ریزساختار نمونه جوشکاری شده در فشار ۰/۳ مگاپاسکال را در بزرگنمایی بالاتر نشان می‌دهد، در این شکل دانه‌های طویل و کشیده نوردی به طور واضح دیده می‌شوند. جهت بررسی بیشتر ریزساختار فصل مشترک، نمونه جوشکاری شده در فشار ۰/۴ مگاپاسکال به عنوان مثال انتخاب شده و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فصل مشترک آن تهیه شدند. شکل ۸-الف تا د بزرگنمایی‌های مختلف از فصل مشترک را نشان می‌دهند که در این شکل آلومینیم در قسمت بالا و مس در قسمت پایین قرار دارند. در این شکل قفل مکانیکی تشکیل شده بین آلومینیم و مس مشخص و با پیکان نشان داده شده است. یکی از سازوکارهای تشکیل اتصال فراصوتی، ایجاد قفل مکانیکی بین دو فلز است. قفل مکانیکی بین فلز سخت‌تر (مس) و نرم‌تر (آلومینیم) بواسطه تنش‌های برشی اعمال شده و تغییرشکل پلاستیک در سطح بوجود می‌آید [۱۸، ۲۳]. تشکیل قفل مکانیکی در فصل مشترک باعث افزایش درصد اتصال شده و در نهایت استحکام کششی اتصال را بهبود می‌بخشد [۲، ۱۸].



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از فصل مشترک نمونه جوشکاری شده در فشار ۰/۴ مگاپاسکال.

برای بررسی توزیع عناصر در فصل مشترک جوش، نقشه عنصری و آنالیز EDS برای نمونه جوشکاری شده در فشار ۰/۴ مگاپاسکال تهیه و در شکل ۹ نشان داده شده است. توزیع سه عنصر مس، آلومینیوم و اکسیژن با رنگ‌های مختلف مشخص شده و با بررسی توزیع عناصر در فصل مشترک، نفوذ جزئی را می‌توان مشاهده کرد. کادر موجود در شکل ۹-الف نفوذ مس به آلومینیوم را در نزدیکی فصل مشترک نشان می‌دهد. همچنین در شکل ۹-ب ناحیه نفوذی بین آلومینیوم و مس را تا حدودی می‌توان مشاهده کرد. با بررسی قوانین هیوم روتاری، اختلاف اندازه شعاع اتمی مس و آلومینیوم ۱۰/۵٪ است که شرط اختلاف شعاع اتمی زیر ۱۵٪ را برآورده می‌کند. همچنین ساختار کریستالی هر دو فلز FCC بوده و تشکیل محلول جامد بین آلومینیوم و مس در غلظت‌های مجاز (دیگرام فازی مس-آلومینیوم) راحت‌تر است. همچنین در طول جوشکاری فراصوتی که دمای فصل مشترک اتصال بالا می‌رود؛ در مطالعات پیشین تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد [۲، ۴]، طبق معادله آرنیوسی ضریب نفوذ به صورت نمایی افزایش یافته و نفوذ تسهیل می‌شود. رابطه ضریب نفوذ بصورت زیر است:

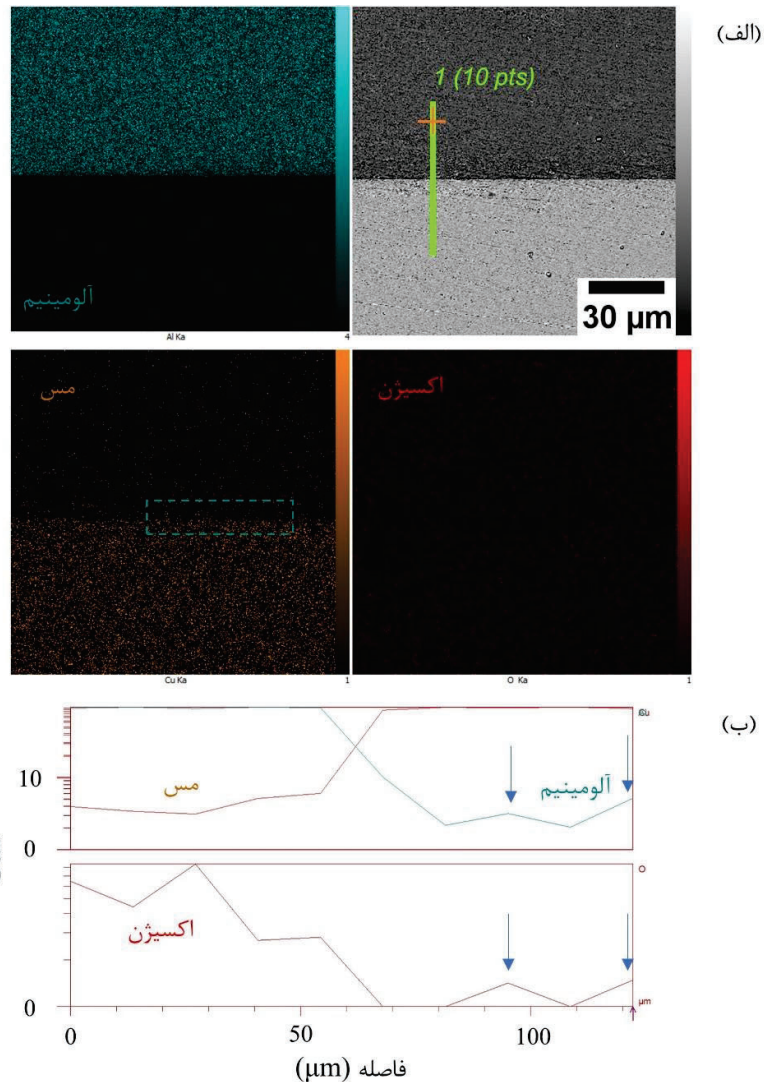
$$D = D_0 e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (1)$$

که در آن  $D$  ضریب نفوذ،  $D_0$  فاکتور فرکانس،  $Q$  انرژی فعالسازی،  $R$  ثابت گازها و  $T$  دمای مطلق است.

همچنین از لحاظ قانون فیک، وجود گرادیان غلظتی در فصل مشترک جوش بین آلومینیوم و مس برقرار است و شرایط نفوذ را برقرار می‌کند. قانون فیک به شرح زیر است:

$$J = -D \left( \frac{dc}{dx} \right) \quad (۲)$$

که در آن  $J$  شار نفوذی،  $D$  ضریب نفوذ و  $\frac{dc}{dx}$  گرادیان غلظتی است.



شکل ۹- الف) نقشه عنصری و ب) آنالیز EDS فصل مشترک نمونه جوشکاری شده در فشار ۰/۴ مگاپاسکال.

نفوذ اتمی در جوشکاری فراصوتی در کنار قفل مکانیکی سازوکار دیگر تشکیل اتصال است. در مطالعه پیشین [۴] نفوذ آلومینیوم و مس بررسی شده و تشکیل ترکیب بین فلزی در این ناحیه گزارش نشد. در شکل ۹-ب با بررسی پیک‌های اکسیژن و آلومینیوم، همان‌طور که با پیکان مشخص شده، ورود اکسیدهای سطحی آلومینیوم که در اثر ارتعاش فراصوتی و تنش‌های برشی شکسته شده به داخل زمینه مس را نشان می‌دهد. در مطالعه‌ای [۲] بیان کردند که در جوشکاری فراصوتی وجود اکسید سطحی نمی‌تواند مانع تشکیل اتصال بین دو فلز شود.

در مطالعه حاضر جوشکاری فراصوتی آلومینیم خالص به مس الکتریکی در فشارهای مختلف جوشکاری صورت گرفته و درشت‌ساختار و ریزساختار فصل مشترک اتصال مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌های کلیدی به شرح ذیل خلاصه می‌شوند:

(۱) افزایش فشار جوشکاری بین دو سطح بدلیل نیاز به تنش برشی بالاتر جهت ایجاد تغییرشکل پلاستیک باعث افزایش توان جوشکاری می‌شود. همچنین تمرکز تنش موجود در اطراف نوک شیپوره با افزایش فشار موجب تغییرشکل پلاستیک و ایجاد اعوجاج در اطراف ورق‌ها می‌شود. از طرفی دیگر، افزایش فشار جوشکاری با افزایش دمای ناشی از اصطکاک موجب بیش‌تر شدن سیلان مواد می‌شود. آلومینیم بواسطه سختی پایین‌تر نسبت به مس سیلان بیش‌تری را تجربه می‌کند.

(۲) با بررسی ریزساختار فصل مشترک جوش، تشکیل قفل‌های مکانیکی بین آلومینیم و مس مشاهده می‌شوند. قفل مکانیکی بواسطه تنش‌های برشی و تغییرشکل پلاستیک ایجاد شده و یکی از مکانیزم‌های تشکیل اتصال فراصوتی است.

(۳) مطالعه نقشه عنصری و آنالیز EDS در طول فصل مشترک اتصال ناحیه نفوذی بین آلومینیم و مس را نشان داده و بررسی پیک‌های اکسیژن و آلومینیم ورود اکسید سطحی شکسته شده آلومینیم را به داخل مس تایید می‌کند. اکسید سطحی در جوشکاری فراصوتی با تنش‌های برشی اعمالی شکسته شده و اتصال مستقیم برقرار می‌شود.

#### ۴- مراجع

- Balasundaram, R., et al., *Effect of zinc interlayer on ultrasonic spot welded aluminum-to-copper joints*. Materials Science and Engineering: A, 2014. **607**: p. 277-286.
- Fujii, H., et al., *Interfacial microstructure evolution and weld formation during ultrasonic welding of Al alloy to Cu*. Materials Characterization, 2018. **139**: p. 233-240.
- Ma, Q., et al., *Dynamic Weld evolution during ultrasonic welding of Cu–Al joints*. Materials Science and Engineering: A, 2021. **823**: p. 141724.
- Tokita, S., C.Y. Liu, and Y.S. Sato, *Effects of material combination for ultrasonic spot welding on microstructure and strength of Al/Al, Al/Cu, and Al/Ni dissimilar joints*. Journal of Materials Research and Technology, 2023. **26**: p. 7619-7633.
- Zhang, H., et al., *Investigation of joint formation in aluminum wire and nickel-coated copper terminals using ultrasonic welding*. Scientific Reports, 2025. **15**(1): p. 22318.
- Ali, S. and J. Shin, *Improvement in weld quality of Al and Cu joints using dual-beam laser welding*. Journal of Manufacturing Processes, 2024. **119**: p. 499-510.
- Dimatteo, V., et al., *Experimental investigation on the effect of spot diameter on continuous-wave laser welding of copper and aluminum thin sheets for battery manufacturing*. Optics & Laser Technology, 2022. **145**: p. 107495.
- Kuryntsev, S., *A review: laser welding of dissimilar materials (Al/Fe, Al/Ti, Al/Cu)—methods and techniques, microstructure and properties*. Materials, 2021. **15**(1): p. 122.
- Fakhri, M., I. Mahmood, and A. Al-Mukhtar, *The electrical and mechanical aspects of aluminum and copper resistance spot weld joints*. Engineering and Technology Journal, 2023: p. 1-11.
- Zare, M. and M. Pouranvari, *Metallurgical joining of aluminium and copper using resistance spot welding: microstructure and mechanical properties*. Science and Technology of Welding and Joining, 2021. **26**(6): p. 461-469.
- Shin, H.-S. and M. de Leon, *Mechanical performance and electrical resistance of ultrasonic welded multiple Cu-Al layers*. Journal of Materials Processing Technology, 2017. **241**: p. 141-153.
- Silva, R.G.N., et al., *Development and evaluation of the ultrasonic welding process for copper-aluminium dissimilar welding*. Journal of Manufacturing and Materials Processing, 2022. **6**(1): p. 6.



13. Bergmann, J.P., et al., *Solid-state welding of aluminum to copper—case studies*. *Welding in the World*, 2013. **57**(4): p. 541-550.
14. Isa, M.S.M., et al., *Recent research progress in friction stir welding of aluminium and copper dissimilar joint: a review*. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021. **15**: p. 2735-2780.
15. Bedjaoui, W., Z. Boumerzoug, and F. Delaunois, *Solid-State Diffusion Welding of Commercial Aluminum Alloy with Pure Copper*, *IJAME*, 19-2 (2022), 9734-9746.
16. de Prado, J., et al., *Solid-State Diffusion Bonding of Aluminum to Copper for Bimetallic Anode Fabrication*. *Materials*, 2024. **17**(21): p. 5333.
17. Li, J., J. Zillner, and F. Balle, *In-depth evaluation of ultrasonically welded Al/Cu joint: Plastic deformation, microstructural evolution, and correlation with mechanical properties*. *Materials*, 2023. **16**(8): p. 3033.
18. Yusefi, A., et al., *Microstructure evolution and mechanical properties analysis in dissimilar ultrasonic metal welding of aluminum to copper*. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024. **30**: p. 2922-2935.
19. Zhao, Y., D. Li, and Y. Zhang, *Effect of welding energy on interface zone of Al–Cu ultrasonic welded joint*. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2013. **18**(4): p. 354-360.
20. Das, S., et al., *Strengthening Al-Cu ultrasonic spot welds using Ni interlayer for superior joint performance*. *Materials and Manufacturing Processes*, 2025. **40**(8): p. 1133-1142.
21. Ni, Z., et al., *Joint formation in ultrasonic spot welding of aluminum to copper and the effect of particle interlayer*. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020. **50**: p. 57-67.
22. Li, C., et al., *Mechanical behavior and microstructure of ultrasonic-spot-welded Al/Cu dissimilar joints with Zn interlayer*. *Transactions of Tianjin University*, 2020. **26**(4): p. 305-313.
23. Singh, A.R., et al., *Process optimization and characterization of ultra-thin dissimilar sheet material joints for battery applications using ultrasonic welding*. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2022. **31**(5): p. 4133-4149.
24. Ni, Z., et al., *A review on ultrasonic spot welding of copper alloys*. *Materials Science and Technology*, 2020. **36**(3): p. 264-283.
25. Mahanta, T., et al., *Evaluation of ultrasonic spot welded Al-Cu dissimilar sheets: Mechanical performance, microstructural changes and thermal analysis*. *Materials Today: Proceedings*, 2023.



## Comparing room and elevated temperature mechanical properties of AlSi10Mg alloy fabricated by the additive manufacturing technology

Mohaddeseh Ramezani <sup>1</sup>, Hamed Mirzadeh <sup>1\*</sup>, Farzad Khodabakhshi <sup>1</sup>, Reza Mahmudi <sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

\*(corresponding author email address: hmirzadeh@ut.ac.ir )

**Abstract-** The influence of temperature on the shear mechanical behavior of additively manufactured AlSi10Mg aluminum alloy was investigated in this study. Samples were fabricated using the laser powder bed fusion (LPBF) technique, with build orientations of 0°, 45°, and 90°. Shear punch testing (SPT) was conducted at room temperature (25°C) and at an elevated temperature of 475°C to evaluate the ultimate shear strength (USS) and deformation characteristics. The results revealed a dramatic temperature-dependent behavior, with USS values decreasing by approximately 90% when temperature increased from 25°C to 475°C. At room temperature, the build orientation significantly affected the shear strength, showing approximately 20% difference between 0° and 90° orientations. However, at the elevated temperature of 475°C, this effect became negligible, with less than 5% variation in shear strength among different build orientations. Microstructural analysis demonstrated that hot deformation led to the breakup and redistribution of the Al-Si eutectic network, resulting in comparable microstructures regardless of the initial build orientation. These findings highlight the critical importance of operating temperature in determining the mechanical performance of additively manufactured AlSi10Mg components.

**Keywords** - AlSi10Mg alloy; Additive manufacturing; Temperature effect; Shear strength; Build orientation

بررسی رفتار شکست ورق آلیاژ انتروپی بالای  $Al_{0.3}CoCrFeNi$  پس از فرآیند نورد سردامیرحسین حسینی فرا<sup>۱</sup>، کامران دهقانی<sup>۲</sup>

۱- کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- استاد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

amirhosseinhosseinifar0@gmail.com

## چکیده

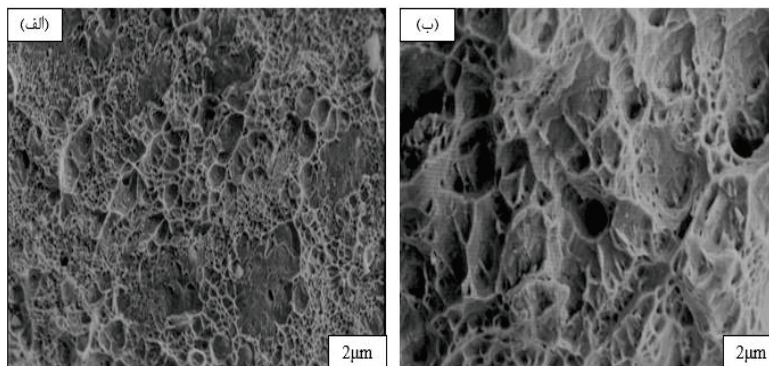
در پژوهش حاضر به بررسی رفتار شکست ورق آلیاژ انتروپی بالای  $Al_{0.3}CoCrFeNi$  پس از فرآیند نورد سرد پرداخته شده است. شمش آلیاژ  $Al_{0.3}CoCrFeNi$  با استفاده از کوره ذوب قوسی تحت خلاء ریخته گری شد. نتایج بررسی ترکیب شیمیایی از طریق آنالیز XRF در جدول ۱ ارائه شده است. جهت دستیابی به ریزساختاری همگن ۵ مرتبه ذوب مجدد صورت گرفت. عملیات همگن سازی در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت در کوره خلاء صورت گرفت. دمای همگن سازی بر اساس دیاگرام فازی انتخاب شد تا هیچ گونه فاز ثانویه ای در حین عملیات حرارتی شکل نگیرد [۱]. ۷۵٪ کاهش ضخامت از طریق فرآیند نورد سرد در طی ۷ مرحله صورت گرفت و ضخامت از ۸ میلی متر به ۲ میلی متر کاهش یافت. تست کشش در جهت نورد، عمود بر نورد انجام (جدول ۲) و سطح مقطع شکست برای نمونه ها با استفاده از روش SEM بررسی شد (شکل ۱). نتایج حاصل نشان می‌دهد که در جهت نورد (شکل ۱-الف)، تعدادی فرورفتگی (dimple) کم عمق و کوچک وجود دارد که رخ دادن ترکیبی از شکست نرم و ترد را توجیه می‌کند [۲]. نتایج تست کشش نیز نشان می‌دهد که در جهت نورد، استحکام بالا و درصد ازدیاد طول کم می‌باشد که این مسئله ناشی از چگالی بالای نایجایی ها در جهت نورد می‌باشد که باعث پدید آمدن کارسختی در جهت نورد شده است [۳-۵]. لذا در جهت نورد به علت رخ دادن ترکیبی از شکست های ترد نرم و همچنین خواص کششی بررسی شده شکل پذیری مناسبی وجود نخواهد داشت. بررسی تصویر سطح مقطع شکست در جهت عمود بر نورد (شکل ۱-ب) نیز نشان می‌دهد که سایز و عمق فرورفتگی ها نسبت به جهت نورد بیشتر شده است که این مسئله نشان دهنده رخ دادن شکست نرم در نمونه می‌باشد. همچنین فرورفتگی ها بزرگتر و با عمق زیاد نشان دهنده استحکام کم و درصد ازدیاد طول بالاتر می‌باشد [۶]. بنابراین نمونه عمود بر جهت نورد دارای شکل پذیری بالاتری نسبت به جهت نورد می‌باشد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ ریختگی

عنصر	Al	Co	Cr	Fe	Ni
Wt%	3.254	25.435	22.825	24.639	23.037

جدول ۲- خواص مکانیکی نمونه پس از نورد سرد

نمونه	UTS(MPa)	YS(MPa)	A (%)
جهت نورد	۱۳۲۵±۱۰	۱۱۵۰±۱۰	۲۹±۰.۵
عمود بر جهت نورد	۱۰۷۵±۱۰	۶۲۰±۱۰	۳۳±۰.۵



شکل ۱- تصویر مقطع شکست نمونه در جهت نورد(الف) و عمود بر جهت نورد (ب)

کلمات کلیدی: آلیاژ انتروپی بالا، نورد سرد، مقطع شکست، شکل پذیری

## مراجع

- [1] A. J. Zaddach, C. Niu, C. C. Koch, and D. L. Irving, "Mechanical Properties and Stacking Fault Energies of NiFeCrCoMn High-Entropy Alloy," *JOM*, vol. 65, no. 12, pp. 1780-1789, 2013/12/01 2013.
- [2] Q. Li *et al.*, "Superior tensile properties of Al<sub>10</sub>.3CoCrFeNi high entropy alloys with B<sub>2</sub> precipitated phases at room and cryogenic temperatures," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 767, p. 138424, 2019.
- [3] T.-T. Shun and Y.-C. Du, "Microstructure and tensile behaviors of FCC Al<sub>10</sub>.3CoCrFeNi high entropy alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 479, no. 1-2, pp. 157-160, 2009.
- [4] D. Li and Y. Zhang, "The ultrahigh charpy impact toughness of forged Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures," *Intermetallics*, vol. 70, pp. 24-28, 2016.
- [5] Rout M. Texture-tensile properties correlation of 304 austenitic stainless steel rolled with the change in rolling direction. *Materials Research Express*. 2020;7.
- [6] Kumar N, Qiu Y, Nie X, Mishra R, Tang Z, Liaw P, et al. High Strain-Rate Compressive Deformation Behavior of the Al<sub>10</sub>.1CrFeCoNi High Entropy Alloy. *Materials and Design*. 2015.

## شناسایی روابط بین عوامل مؤثر بر بهره‌وری صنایع با فن‌آوری پیشرفته در کسب و کارهای دانش بنیان حوزه مهندسی مواد

بابک قربانیان<sup>۱</sup>، مزدک ایزدی<sup>۲</sup>

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران.

۲- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران.

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: ghorbanian.babak@hut.ac.ir

### چکیده

هدف این تحقیق شناسایی روابط بین عوامل مؤثر بر بهره‌وری صنایع با فن‌آوری پیشرفته در کسب و کارهای دانش بنیان حوزه مهندسی مواد است. روش تحقیق حاضر از نظر هدف دارای رویکرد کاربردی و از نظر روش انجام پژوهش، توصیفی-پیمایشی مبتنی بر داده‌های کیفی (استخراج از مقالات) می‌باشد. در این راستا عوامل با بررسی مقالات موجود در زمینه بهره‌وری صنایع با فن‌آوری پیشرفته در کسب و کارهای دانش بنیان استخراج شده و بر اساس مدل گراند تئوری (داده بنیاد) کدگذاری و دسته‌بندی شدند. در این تحقیق، ۳۷ عامل کلیدی استخراج شد و سپس با کدگذاری محوری، این عوامل در سه محور اصلی شامل فناوری و نوآوری مواد، سازمان و انسان، و بازار و محصول دسته‌بندی شدند. تحلیل روابط بین این محورها نشان می‌دهد که بهره‌وری صنایع دانش بنیان نتیجه تعامل پیچیده بین فناوری پیشرفته، توانمندی انسانی و پاسخگویی به نیازهای بازار است. محور فناوری و نوآوری مواد شامل توسعه مواد نوین، تحقیق و توسعه، شبیه‌سازی، اتوماسیون و بهره‌گیری از هوش مصنوعی است که به تنهایی نمی‌تواند موجب افزایش بهره‌وری شود و نیازمند توانمندی‌ها و مدیریت سازمانی است. محور سازمان و انسان شامل مهارت نیروی انسانی، آموزش، فرهنگ نوآور، انگیزه و کار تیمی است که امکان استفاده مؤثر از فناوری و نوآوری محصول را فراهم می‌کند. محور بازار و محصول نیز شامل شناخت بازار، سیاست‌های حمایتی، مقیاس‌پذیری تولید و خلق ارزش است که موفقیت محصول و پذیرش بازار را تضمین می‌کند. نقطه تلاقی سه محور در نوآوری محصول فرآیند بیشترین تأثیر را بر افزایش بهره‌وری دارد.

کلمات کلیدی: بهره‌وری، صنایع با فن‌آوری پیشرفته، کسب و کارهای دانش بنیان حوزه مهندسی مواد، تئوری داده بنیاد.

### ۱- مقدمه

امروزه فعالیت‌های تحقیق و توسعه پایگاه اصلی نوآوری است و به‌طور مداوم زمینه را برای تقاضاهای جدید فراهم می‌کند. این نوع تقاضاها به نوبه خود محرک سرمایه‌گذاری و در نهایت تضمین‌کننده رشد و شکوفایی اقتصادی است [۱].

با گذشت زمان، اهمیت منابع اولیه و حتی نیروی کار ارزان به عنوان مزیت نسبی رو به کاهش است. امروزه بدون توجه به توسعه علمی و فنی، توسعه اقتصادی به‌سختی قابل برنامه‌ریزی است. کشورهای توسعه‌یافته هزینه‌های تحقیق و توسعه محصول خود را در شکل تکنولوژی، ابداع و تغییرات فنی وارد تابع تولید می‌نمایند. ورود این متغیر در تابع تولید و مدل‌های رشد اقتصادی، ضمن اثرگذاری و متحول نمودن ساختارهای اقتصادی، اجتماعی و فنی جامعه، در بهره‌وری نهاده‌های تولید نیز مؤثر است [۲].

بخش بزرگی از سرمایه‌گذاری در تحقیق و توسعه جهان توسط کشورهای صنعتی انجام می‌شود و بیش از ۹۰٪ این هزینه‌ها توسط کشورهای بزرگ صنعتی گروه هشت موسوم به G8 شامل کشورهای فرانسه، آلمان، ایتالیا، ژاپن، انگلستان، ایالات متحده آمریکا، کانادا و روسیه صورت می‌گیرد. سرمایه‌گذاری در تحقیق و توسعه نه تنها در کشورهایی که آن را انجام می‌دهند دارای منفعت است، بلکه منافع قابل توجهی نیز از این طریق به شرکای این کشورها تعلق می‌گیرد [۳]. لذا کشورهای در حال توسعه از جمله ایران جهت پر کردن شکاف فناوری رو به تعمیق خود، می‌توانند از طریق تجارت بین‌الملل و جذب

سرمایه‌گذاری مستقیم خارجی، فناوری و روش‌های فنی را منتقل کنند. کشور در حال توسعه که از سرمایه‌گذاری‌های تحقیق و توسعه انجام‌شده در کشورهای صنعتی بیشتر استفاده نماید، سود بیشتری نصیب کشورش نموده است [۴]. کشورهای توسعه‌یافته از طریق گسترش فعالیت‌های تحقیق و توسعه با بهبود روش‌های تولید به تدریج ظرفیت‌های اقتصادی خود را به تولید کالاها و خدمات پیچیده‌تر و متنوع‌تر اختصاص داده‌اند؛ به طوری که در حال حاضر بخش عمده ظرفیت‌های اقتصادی این کشورها به تولید کالاها با فناوری پیشرفته اختصاص یافته است [۵].

محصولات صنعتی با فناوری پیشرفته، نیازمند فن‌آوری پیشرفته و با تغییر سریع، و هزینه‌های تحقیق و توسعه زیاد هستند و تأکید زیاد بر طراحی محصول دارند. این دسته محصولات، به زیرساخت‌های کافی فن‌آوری، نیروی انسانی متخصص و ارتباط قوی بین بنگاهی از یک طرف و بین بنگاه‌ها و مراکز تحقیقاتی و دانشگاه‌ها از طرف دیگر نیاز دارند [۶].

صنایع با فن‌آوری پیشرفته را اغلب در پنج گروه تقسیم‌بندی می‌کنند که شامل هوا و فضا، کامپیوتر و ماشین‌های اداری، وسایل الکترونیک، وسایل ارتباطی، دارویی و داروسازی می‌باشد. از آنجا که صنایع با فناوری پیشرفته موتور رشد اقتصادی جهان خواهند بود و این صنایع امتیاز مهمی در راستای باقی ماندن کشورها در بازار رقابتی جهان هستند، لذا در این پژوهش ۶ صنعت با فناوری پیشرفته در ایران که بر اساس کد ۴ رقمی ISIC طبقه‌بندی شده است، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷]. این شش صنعت شامل: تولید دارو و مواد شیمیایی مورد استفاده در صنایع پزشکی و محصولات دارویی گیاهی، تولید ماشین‌آلات اداری و حسابگر و محاسباتی، تولید سایر تجهیزات الکتریکی طبقه‌بندی نشده، تولید فرستنده‌های تلویزیونی و رادیویی و دستگاه‌های مخصوص سیستم‌های ارتباطی و تلگرافی، تولید گیرنده‌های تلویزیون و رادیو دستگاه‌های ضبط یا پخش صوت و ویدئو و کالاها وابسته، تولید تجهیزات پزشکی و جراحی و وسایل ارتوپدی و تولید وسایل نقلیه موتوری. متغیرهای مورد استفاده نیز مربوط به این صنایع شامل تولید نیروی کار، سرمایه فیزیکی و هزینه‌های تحقیقاتی است [۸]. سازمان‌های فعال در کشورهای در حال توسعه (اعم از دفاعی یا غیردفاعی) به طور کلی بر اتخاذ رویکردهای قابلیت محور، تقویت فرهنگ نوآوری و پذیرش هزینه‌ها و ریسک‌های سرمایه‌گذاری تأکید دارند. این موضوع در صنایع مبتنی بر فناوری پیشرفته با اهمیت بیشتری دنبال می‌شود که نشأت‌گرفته از ماهیت صنعت است [۹]. بالا بودن نرخ نوآوری در صنایع مبتنی بر فناوری پیشرفته ایجاب می‌کند که سازمان‌ها برای حفظ بقا و ماندن در چرخه رقابت و رشد، خلاق‌تر و نوآورتر باشند [۱۰]. در بین جای خالی محصولات با فناوری پیشرفته در کسب و کارهای دانش بنیان حوزه مهندسی مواد خالی است. یکی از مشکلات و ریسک‌های عدم استفاده از این محصولات در کسب و کارهای دانش بنیان حوزه مهندسی مواد، عدم شناخت عوامل مؤثر بر بهره‌وری صنایع با فن‌آوری پیشرفته است که این مساله تاکنون تحقیقی بررسی نشده است و این شکاف تحقیقاتی مهم‌ترین انگیزه محقق برای انجام تحقیق حاضر بوده است. بنابراین در این تحقیق هدف اصلی شناسایی عوامل مؤثر بر بهره‌وری صنایع با فن‌آوری پیشرفته در کسب و کارهای دانش بنیان حوزه مهندسی مواد است..

## ۲- روش پژوهش

روش تحقیق حاضر از نظر هدف رویکرد کاربردی داشته و از نظر روش انجام پژوهش، توصیفی-پیمایشی مبتنی بر داده‌های کیفی (استخراج از مقالات) بوده است. در این راستا عوامل با بررسی مقالات موجود در زمینه بهره‌وری صنایع با فن‌آوری پیشرفته در کسب و کارهای دانش بنیان استخراج شده و بر اساس مدل گراندد تئوری (داده بنیاد) کدگذاری و دسته‌بندی شدند.

با توجه به روش نظریه داده بنیاد در تحقیق حاضر برای تجزیه و تحلیل داده‌ها، از سه رویه کدگذاری باز، کدگذاری محوری و کدگذاری انتخابی استفاده شده است. محقق در طی انجام مطالعه به‌طور مداوم در حال رفت و برگشت بین این سه مرحله از

## ۲-۱- کدگذاری باز

گلیزر و اشتراوس<sup>۱</sup> (۱۹۶۷) اولین مرحله تجزیه و تحلیل داده‌ها را در نظریه زمینه‌ای، کدگذاری باز نامیدند [۱۱]. مفهوم پردازی داده‌ها، اولین قدم در تجزیه و تحلیل به‌شمار می‌رود.

منظور از خرد کردن و مفهوم پردازی داده‌ها این است که مورد مشاهده‌ای، جمله‌ای، پاراگرافی را به اجزایی تقسیم کند و به هر کدام از حوادث، ایده‌ها، رخدادها نام یا برجستگی دهد که دلالت بر آن پدیده کند و به‌جای آن بنشیند. برای ایجاد یک مفهوم بایستی با نگاه به داده‌ها، پرسیده شود که این داده‌ها به چه چیز اشاره می‌کنند و نمایانگر چه هستند [۱۲].

نامی که برای هر مقوله در نظر گرفته می‌شود، باید انتزاعی از اسامی مفاهیمی باشد که مجموعه آن‌ها، مقوله را تشکیل داده است و مقوله باید بیشترین ارتباط را با آن‌ها داشته باشد؛ به‌طوری که آنچه را که ارجاع می‌کند، سریعاً به‌خاطر آورد. به اعتقاد اشتراوس و کوربین لازم نیست محقق برای انتخاب نام مناسب در مراحل اولیه مطالعه چندان به خود زحمت دهد. مهم این است که به مقوله نامی بدهد که بتواند آن را به‌خاطر آورد، درباره‌اش فکر کند و از همه مهمتر برای تحلیل آن، به مطالعه ادامه دهد [۱۲].

بعد از کدگذاری داده‌ها، تمامی مفاهوم‌ها با هم مقایسه شدند و مفاهومی که از لحاظ معنایی با یکدیگر تناسب داشتند، تشکیل یک مقوله را دادند و یک نام برای آن‌ها در نظر گرفته شد. در واقع مفاهیمی که به نظر می‌رسد با پدیده مشابهی ارتباط داشته‌باشند، تشکیل یک مقوله را می‌دهند و این کار به محقق، در تلخیص داده‌ها کمک بسیاری می‌کند.

## ۲-۲- کدگذاری محوری

در کدگذاری محوری، داده‌هایی که در کدگذاری باز به مفاهیم و مقوله‌ها تجزیه شده‌بودند، به شیوه‌های جدیدی به یکدیگر می‌پیوندند تا ارتباط میان یک مقوله اصلی و مقولات فرعی‌اش نمایان گردد. در مرحله کدگذاری محوری، برای هر مقوله اصلی، ۳ سؤال "فناوری و نوآوری محصول، عوامل سازمان و انسان و عوامل بازار و محصول کدامند؟" مطرح می‌شود و جواب‌های سؤال‌ها از بین مقوله‌های فرعی استخراج‌شده و در کنار مقوله‌های اصلی ثبت می‌گردد. در این مرحله نیز همچنان فرایند جمع‌آوری و تحلیل همزمان داده‌ها برای بسط و تکمیل مقوله‌ها ادامه می‌یابد. مقولات فرعی بر طبق مدل پارادایم یا مدل نظریه‌ای، به مقوله‌های اصلی مرتبط می‌شوند. کاربرد این مدل، محقق را قادر می‌سازد که به‌گونه‌ای منظم درباره داده‌ها بیاندیشد و آن‌ها را با شیوه‌های پیچیده به هم مرتبط سازد [۱۳-۱۴].

## ۲-۳- کدگذاری انتخابی

در کدگذاری انتخابی فرایند روایت داستان، کشف مقوله اصلی و مرتبط ساختن آن با سایر مقوله‌ها بر طبق مدل پارادایم، اعتبار بخشیدن به روابط در تقابل با داده‌ها و پر کردن جاهای خالی و تکمیل مقولات فرعی که نیاز به اصلاح، بسط و گسترش

<sup>1</sup> Glaser and Strauss

دارند، انجام می‌شود. این مراحل در عمل به همان ترتیبی که گفته شد، لازم نیست انجام شود و آنها در عمل کاملاً مشهود نیستند و محقق پیوسته در بین آنها در رفت و برگشت است. در کدگذاری انتخابی محقق بایستی به تلفیق و تفاسیر انجام‌شده در طی تحقیق بپردازد که شاید مشکل‌ترین وظیفه محقق است و حتی محققان با تجربه با این مسئله کلنجار می‌روند [۱۵].

در کدگذاری انتخابی محقق با نوشتن داستانی در مورد تجزیه و تحلیل، حس درونی خود را درباره موضوع توصیف می‌کند. در داستان از فرایند موجود در داده‌ها، ارتباط مقوله‌ها با یکدیگر، نحوه پدیدار شدن مقوله اصلی و مرتبط شدن مقوله‌ها با آن مطالبی بیان می‌گردد [۱۱]. در اینجا نیز همانند مراحل قبل، فرایند پرسش، جابه‌جایی، و حذف و بسط مقوله‌ها انجام می‌شود. در واقع فرایند رفت و برگشت در بین سه رویه کدگذاری، تا مراحل کار ادامه دارد. محقق حتی می‌تواند پس از نوشتن داستان، کشف مقوله اصلی و برقراری ارتباط بین مقوله اصلی با سایر مقوله‌ها، به میدان مراجعه کند و داده‌های خاصی را برای پر کردن شکاف‌هایی که در شکل‌گیری نظریه وجود دارد، گردآوری کند. این کار را می‌توان در مورد هر مقوله‌ای که به نظر می‌رسد در بسط و گسترش آن ضعف وجود دارد و درباره آن سوالاتی مطرح است، انجام داد.

### ۳- نتایج

در نظریه داده‌بنیاد چند وجهی تجزیه و تحلیل داده‌ها در سه مرحله صورت می‌پذیرد. بعد از شناسایی مقالات، کدگذاری‌ها صورت گرفته، دسته بندی کدها اقدام شده و در نهایت کدها مرتب‌شده‌اند. در ادامه مراحل ارائه و تحلیل مدل تشریح می‌گردد:

بازتاب حوزه‌های مورد علاقه پژوهش و تجدید نظر بازتاب پذیری در فرایند تحقیق و روش کار یک محقق، تلاشی است برای فهم اینکه چگونه ارزش‌ها، باورها و دیدگاه‌های یک نفر ممکن است در یافته‌ها رسوخ کند؛ بنابراین در طی فرآیند توسعه نظریه، به حوزه‌های مورد علاقه پژوهش شامل اهداف پژوهش سوالات ضروری است به‌طور مستمر مراجعه شود تا جهت‌گیری تجربی و نظری پژوهش در مسیر صحیح هدایت شد؛ بنابراین می‌توان بیان کرد که این مرحله از نظریه داده‌بنیاد چندوجهی حاکم بر کل فرآیند است.

دومین مرحله خلق نظریه شامل چهار گام می‌باشد؛ بنابراین در مجموع ۳۷ مفهوم استخراج گردید. گام اول کدگذاری استقرایی معادل کدگذاری باز است که در این مرحله کدهای اولیه از مقالات انتخابی استخراج می‌شود که تمامی این کدها در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- کدگذاری باز عوامل مؤثر بر بهره‌وری صنایع با فن‌آوری پیشرفته در کسب و کارهای دانش بنیان حوزه مهندسی مواد

ردیف	کد استخراجی	رفرنس
۱	توسعه مواد نوین (کامپوزیت، نانو، آلیاژهای پیشرفته)	[۱]
۲	تحقیق و توسعه (R&D) در مهندسی مواد	[۱]
۳	طراحی فرایند تولید پیشرفته مواد	[۲]
۴	کاربرد فناوری نانو در تولید مواد	[۲]
۵	شبیه‌سازی و مدل‌سازی مواد	[۳]

۴]	خلق ارزش و مزیت رقابتی از طریق مواد دانش‌بنیان	۶
۴]	یادگیری از شکست‌ها و تجربیات تحقیق و تولید	۷
۵]	قابلیت اطمینان فناوری تولید مواد	۸
۵]	مقیاس‌پذیری تولید مواد پیشرفته	۹
۵]	دیجیتالی شدن فرآیندهای تحقیق و تولید مواد	۱۰
۶]	استراتژی ورود به بازار محصولات مواد نوین	۱۱
۶]	بازار هدف و شناخت نیازهای صنعت مواد	۱۲
۷]	سیاست‌های حمایتی دولت برای کسب‌وکارهای مواد دانش‌بنیان	۱۳
۸]	دسترسی به منابع مالی و سرمایه‌گذاری خطرپذیر	۱۴
۸]	پایداری و اثرات زیست‌محیطی مواد	۱۵
۸]	بهره‌وری انرژی و مواد در تولید	۱۶
۹]	استانداردهای کیفیت و ایمنی مواد	۱۷
۱۰]	مدیریت ریسک فناوری در تولید مواد نوین	۱۸
۱۰]	مدیریت پروژه‌های فناورانه مواد	۱۹
۱۰]	بهینه‌سازی فرایند تولید مواد پیشرفته	۲۰
۱۶]	کار تیمی و تعامل بین گروه‌های تحقیق و تولید	۲۱
۱۶]	انگیزه و خلاقیت کارکنان متخصص مواد	۲۲
۱۷]	انعطاف‌پذیری سازمانی در پذیرش فناوری جدید	۲۳
۱۸]	فرهنگ سازمانی نوآور در کسب‌وکارهای مواد	۲۴
۱۸]	سرعت انتقال فناوری‌های نوین مواد	۲۵
۱۹]	شبکه‌های علمی و صنعتی مواد	۲۶
۱۹]	همکاری دانشگاه-صنعت در حوزه مواد	۲۷
۱۹]	مدیریت دانش فنی و تجربه تولید	۲۸



[۲۰]	توسعه محصولات دانش‌بنیان مبتنی بر مواد پیشرفته	۲۹
[۲۰]	نوآوری فرآیند در تولید مواد	۳۰
[۲۰]	نوآوری محصول در مواد پیشرفته	۳۱
[۲۱]	آموزش و یادگیری سازمانی در مهندسی مواد	۳۲
[۲۱]	مهارت نیروی انسانی متخصص مواد	۳۳
[۲۱]	آزمایشگاه‌های تحقیقاتی مجهز	۳۴
[۲۱]	اتوماسیون و رباتیک در تولید مواد	۳۵
[۲۲]	استفاده از داده‌های بزرگ (Big Data) در تحقیق مواد	۳۶
[۲۲]	بهره‌گیری از هوش مصنوعی در بهینه‌سازی مواد	۳۷

پس از استخراج ۳۷ کد مفهومی مرتبط با بهره‌وری در کسب‌وکارهای دانش‌بنیان حوزه مهندسی مواد، کدها بر اساس مفهوم مشترک و نقش آن‌ها در فرآیند بهره‌وری به سه محور اصلی دسته‌بندی شد. محور نخست، فناوری و نوآوری مواد شامل کدهایی است که به توسعه مواد نوین، تحقیق و توسعه، شبیه‌سازی، هوش مصنوعی، داده‌های بزرگ، اتوماسیون و فناوری نانو مرتبط هستند. این محور نشان‌دهنده توانمندی‌های فناورانه و اثر آن بر افزایش بهره‌وری و خلق محصولات نوآورانه است. محور دوم، سازمان و انسان شامل کدهایی مرتبط با مهارت و تخصص نیروی انسانی، آموزش، یادگیری سازمانی، فرهنگ نوآورانه، خودکارآمدی کارکنان، کار تیمی و مدیریت پروژه‌های فناورانه است. این محور نقش عوامل انسانی و مدیریتی را در به‌کارگیری فناوری و تحقق اهداف بهره‌وری برجسته می‌کند. محور سوم، بازار و محصول شامل کدهایی مانند توسعه محصولات دانش‌بنیان، استانداردهای کیفیت، مقیاس‌پذیری تولید، پایداری زیست‌محیطی، سیاست‌های حمایتی دولت و شناخت نیاز بازار است. این محور نشان می‌دهد که همگرایی فناوری و توانمندی سازمانی باید با درک صحیح از بازار و نیازهای صنعت همراه شود تا بهره‌وری واقعی در کسب‌وکارهای دانش‌بنیان محقق گردد.

جدول ۲- کدگذاری محوری عوامل موثر بر بهره‌وری صنایع با فن‌آوری پیشرفته در کسب و کارهای دانش‌بنیان حوزه مهندسی مواد

محوورهای اصلی	کدهای اولیه
محور فناوری و نوآوری مواد	<ul style="list-style-type: none"> <li>• توسعه مواد نوین (کامپوزیت، نانو، آلیاژهای پیشرفته)</li> <li>• تحقیق و توسعه (R&amp;D) در مهندسی مواد</li> <li>• طراحی فرآیند تولید پیشرفته مواد</li> <li>• کاربرد فناوری نانو در تولید مواد</li> <li>• شبیه‌سازی و مدل‌سازی مواد</li> <li>• توسعه محصولات دانش‌بنیان مبتنی بر مواد پیشرفته</li> <li>• بهره‌گیری از هوش مصنوعی در بهینه‌سازی مواد</li> </ul>

<ul style="list-style-type: none"> <li>• استفاده از داده‌های بزرگ (Big Data) در تحقیق مواد</li> <li>• اتوماسیون و رباتیک در تولید مواد</li> <li>• آزمایشگاه‌های تحقیقاتی مجهز</li> <li>• استانداردهای کیفیت و ایمنی مواد</li> <li>• قابلیت اطمینان فناوری تولید مواد</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• مهارت نیروی انسانی متخصص مواد</li> <li>• آموزش و یادگیری سازمانی در مهندسی مواد</li> <li>• فرهنگ سازمانی نوآور در کسب‌وکارهای مواد</li> <li>• انعطاف‌پذیری سازمانی در پذیرش فناوری جدید</li> <li>• انگیزه و خلاقیت کارکنان متخصص مواد</li> <li>• کار تیمی و تعامل بین گروه‌های تحقیق و تولید</li> <li>• مدیریت دانش فنی و تجربه تولید</li> <li>• مدیریت پروژه‌های فناورانه مواد</li> <li>• مدیریت ریسک فناوری در تولید مواد نوین</li> <li>• یادگیری از شکست‌ها و تجربیات تحقیق و تولید</li> <li>• نوآوری محصول در مواد پیشرفته</li> <li>• نوآوری فرآیند در تولید مواد</li> </ul>	<p>محور سازمان و انسان</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• بهره‌وری انرژی و مواد در تولید</li> <li>• پایداری و اثرات زیست‌محیطی مواد</li> <li>• دسترسی به منابع مالی و سرمایه‌گذاری خطرپذیر</li> <li>• سیاست‌های حمایتی دولت برای کسب‌وکارهای مواد دانش‌بنیان</li> <li>• بازار هدف و شناخت نیازهای صنعت مواد</li> <li>• استراتژی ورود به بازار محصولات مواد نوین</li> <li>• دیجیتالی شدن فرآیندهای تحقیق و تولید مواد</li> <li>• مقیاس‌پذیری تولید مواد پیشرفته</li> <li>• خلق ارزش و مزیت رقابتی از طریق مواد دانش‌بنیان</li> <li>• سرعت انتقال فناوری‌های نوین مواد</li> <li>• شبکه‌های علمی و صنعتی مواد</li> <li>• همکاری دانشگاه-صنعت در حوزه مواد</li> <li>• انگیزه نوآوری کارکنان</li> </ul>	<p>محور بازار و محصول</p>

پس از استخراج ۳۷ کد مرتبط با بهره‌وری صنایع با فناوری پیشرفته در کسب‌وکارهای دانش‌بنیان حوزه مهندسی مواد، برای تحلیل دقیق‌تر روابط بین این عوامل، کدگذاری محوری انجام شد. در این مرحله، عوامل به سه محور اصلی تقسیم شدند:

فناوری و نوآوری مواد، سازمان و انسان و بازار و محصول. این دسته‌بندی به شناسایی نقش هر عامل در افزایش بهره‌وری و تعامل آن با سایر عوامل کمک می‌کند.

محور فناوری و نوآوری مواد شامل تمام عوامل مرتبط با توسعه مواد نوین، تحقیق و توسعه، شبیه‌سازی، اتوماسیون و بهره‌گیری از فناوری‌های نوین است که زمینه لازم برای نوآوری محصولات و فرآیندها را فراهم می‌کند. محور سازمان و انسان شامل مهارت نیروی انسانی، آموزش و یادگیری سازمانی، فرهنگ نوآور و مدیریت پروژه‌هاست که توانمندی افراد و تیم‌ها را برای استفاده مؤثر از فناوری تقویت می‌کند. محور بازار و محصول نیز عوامل مرتبط با شناخت نیاز بازار، سیاست‌های حمایتی، پایداری، مقیاس‌پذیری و خلق ارزش را شامل می‌شود که موفقیت فناوری و نوآوری را در بازار تضمین می‌کند.

در جدول ۳، روابط میان عوامل و محورها مشخص شده است. به طور مثال، توسعه مواد نوین و بهره‌گیری از هوش مصنوعی در فناوری، مستلزم مهارت و یادگیری سازمانی است و اثر مستقیم بر توسعه محصولات دانش‌بنیان و مزیت رقابتی در بازار دارد. همچنین، نوآوری محصول و فرآیند، نقطه تلاقی سه محور بوده و همزمان با توانمندی انسانی و پاسخ به نیازهای بازار، بیشترین تأثیر را بر بهره‌وری کسب‌وکارهای دانش‌بنیان دارد. این تحلیل مفهومی، زمینه را برای ارائه مدل مفهومی کامل و استنتاج نتایج تحقیق فراهم می‌کند.

جدول ۳- کدگذاری انتخابی و بررسی روابط عوامل مؤثر بر بهره‌وری صنایع با فن‌آوری پیشرفته در کسب و کارهای دانش بنیان حوزه مهندسی مواد

محور اصلی	عامل	ارتباط با فناوری	ارتباط با سازمان و انسان	ارتباط با بازار و محصول
فناوری و نوآوری مواد	توسعه مواد نوین	—	وابسته به مهارت نیروی انسانی و یادگیری سازمانی	اثر مستقیم بر توسعه محصولات و خلق ارزش
	تحقیق و توسعه (D&R)	—	نیازمند مدیریت پروژه و تخصص کارکنان	تسهیل انتقال فناوری به بازار
	طراحی فرآیند تولید پیشرفته	—	مرتبط با توانمندی کارکنان و انعطاف‌پذیری سازمان	افزایش مقیاس‌پذیری و بهره‌وری مواد
	کاربرد فناوری نانو	—	نیازمند مهارت‌های فنی	تسهیل نوآوری محصول و پاسخگویی بازار
	شبیه‌سازی و مدل‌سازی مواد	—	نیازمند آموزش و توانایی تحلیل کارکنان	کاهش زمان تولید و بهبود کیفیت محصول
	توسعه محصولات دانش‌بنیان	—	اثر مستقیم بر تعامل تیم و نوآوری	افزایش مزیت رقابتی و پذیرش بازار
	بهره‌گیری از هوش مصنوعی	—	وابسته به توانمندی کارکنان	بهبود فرایند تولید و تحلیل بازار
	استفاده از	—	وابسته به توانایی تحلیل داده	بهبودسازی تصمیمات محصول و

	داده‌های بزرگ		کارکنان	بازار
	اتوماسیون و رباتیک	—	افزایش بهره‌وری کارکنان و کاهش خطا	کاهش زمان تولید و ارتقاء کیفیت محصول
	آزمایشگاه‌های مجهز	—	نیازمند بهره‌گیری از دانش کارکنان	تسهیل تحقیق و توسعه محصول
	استانداردهای کیفیت و ایمنی	—	نیازمند پایش و مدیریت دانش	تضمین پذیرش بازار و کاهش ریسک محصول
	قابلیت اطمینان فناوری	—	پشتیبانی از توانمندی کارکنان	اثر مستقیم بر اعتماد بازار و ارزش محصول
سازمان و انسان	مهارت نیروی انسانی	استفاده موثر از فناوری	—	توسعه محصولات و پاسخگویی به نیاز بازار
	آموزش و یادگیری سازمانی	بهره‌گیری از فناوری	—	بهبود کیفیت محصول و سرعت پاسخگویی
	فرهنگ نوآور	تسهیل نوآوری فناوری	—	افزایش پذیرش بازار و موفقیت محصول
	انعطاف‌پذیری سازمانی	پذیرش فناوری جدید	—	تطابق با نیاز بازار و سیاست‌های حمایتی
	انگیزه و خلاقیت کارکنان	استفاده بهتر از فناوری	—	ارتقای نوآوری محصول و فرآیند
	کار تیمی و تعامل گروه‌ها	پیاده‌سازی فناوری و شبیه‌سازی	—	بهبود مقیاس‌پذیری و سرعت تولید
	مدیریت فنی دانش	استفاده از فناوری پیشرفته	—	انتقال دانش به محصولات و بازار
	مدیریت پروژه‌های فناورانه	پیاده‌سازی D&R	—	تحویل محصولات دانش‌بنیان به بازار
	مدیریت ریسک فناوری	کاهش شکست فناوری	—	تضمین کیفیت و پایداری محصول
	یادگیری از	اصلاح فناوری و فرآیند	—	ارتقای موفقیت بازار

	شکست‌ها			
	نوآوری محصول	پیاده‌سازی فناوری نوین	—	افزایش مزیت رقابتی محصول
	نوآوری فرآیند	بهینه‌سازی تولید	—	کاهش هزینه و زمان تولید
بازار و محصول	بهره‌وری انرژی و مواد	بهینه‌سازی فرآیند تولید	نیازمند مهارت کارکنان	افزایش بهره‌وری و کاهش هزینه محصول
	پایداری و اثرات زیست‌محیطی	فناوری‌های سبز	آموزش و فرهنگ سازمانی	پذیرش بازار و سیاست‌های حمایتی
	دسترسی به منابع مالی	سرمایه‌گذاری فناوری	حمایت از تیم پروژه	امکان توسعه محصول و مقیاس تولید
	سیاست‌های حمایتی دولت	تشویق فناوری و D&R	—	افزایش پذیرش محصول در بازار
	بازار هدف و شناخت نیازها	تعیین اولویت فناوری	نیازمند تحلیل سازمانی	هدایت توسعه محصول
	استراتژی ورود به بازار	—	هماهنگی تیم پروژه	موفقیت محصول و افزایش سهم بازار
	دیجیتالی شدن فرآیندها	بهره‌وری فناوری	—	تسهیل مقیاس‌پذیری و سرعت تولید
	مقیاس‌پذیری تولید	فناوری پیشرفته	توانمندی سازمانی	پاسخ به نیاز بازار
	خلق ارزش و مزیت رقابتی	استفاده از فناوری نوین	توانمندی و نوآوری تیم	افزایش موفقیت محصول
	سرعت انتقال فناوری	—	نیازمند هماهنگی تیم و مدیریت دانش	پاسخ سریع به بازار
	شبکه‌های علمی و صنعتی	اشتراک فناوری	تعامل سازمانی	توسعه محصول و ورود به بازار
	همکاری دانشگاه-صنعت	انتقال فناوری و دانش	توانمندی سازمانی	بهبود محصولات و پذیرش بازار

توسعه محصول و مزیت رقابتی	افزایش خلاقیت تیم	تسهیل فناوری و D&R	انگیزه نوآوری و کارکنان
---------------------------	-------------------	-----------------------	----------------------------

#### ۴- نتیجه گیری

تحلیل روابط بین سه محور اصلی - فناوری و نوآوری مواد، سازمان و انسان، و بازار و محصول - نشان می‌دهد که بهره‌وری صنایع دانش‌بنیان حوزه مهندسی مواد نتیجه تعامل پیچیده و هم‌افزایانه بین فناوری، توانمندی انسانی و نیازهای بازار است. محور فناوری و نوآوری مواد، شامل توسعه مواد نوین، تحقیق و توسعه، طراحی فرآیندهای تولید پیشرفته، کاربرد فناوری نانو، شبیه‌سازی و مدل‌سازی مواد، توسعه محصولات دانش‌بنیان، بهره‌گیری از هوش مصنوعی، استفاده از داده‌های بزرگ، اتوماسیون و رباتیک، آزمایشگاه‌های مجهز، استانداردهای کیفیت و ایمنی و قابلیت اطمینان فناوری است. این عوامل بدون پشتیبانی از توانمندی‌های انسانی و سازمانی قادر به خلق ارزش و افزایش بهره‌وری نخواهند بود و موفقیت آن‌ها مستلزم هماهنگی با محور سازمان و انسان است. مهارت نیروی انسانی، آموزش و یادگیری سازمانی، فرهنگ نوآور، انعطاف‌پذیری سازمانی، انگیزه و خلاقیت کارکنان، کار تیمی و تعامل گروه‌ها، مدیریت دانش فنی، مدیریت پروژه‌های فناورانه، مدیریت ریسک فناوری، یادگیری از شکست‌ها، نوآوری محصول و نوآوری فرآیند، تمامی این‌ها نقش میانجی دارند و امکان استفاده مؤثر از فناوری پیشرفته را فراهم می‌کنند. به عنوان مثال، بهره‌گیری از هوش مصنوعی یا شبیه‌سازی مواد بدون وجود مهارت تحلیل کارکنان و مدیریت دانش، نمی‌تواند به بهبود فرآیند تولید یا توسعه محصولات دانش‌بنیان منجر شود، و نوآوری محصول و فرآیند نقطه تلاقی این دو محور است که بیشترین تأثیر را بر بهره‌وری دارد.

همچنین، محور بازار و محصول با محور فناوری و سازمان و انسان در ارتباط مستقیم است. بهره‌وری انرژی و مواد، پایداری و اثرات زیست‌محیطی، دسترسی به منابع مالی، سیاست‌های حمایتی دولت، شناخت بازار هدف، استراتژی ورود به بازار، دیجیتالی شدن فرآیندها، مقیاس‌پذیری تولید، خلق ارزش و مزیت رقابتی، سرعت انتقال فناوری، شبکه‌های علمی و صنعتی، همکاری دانشگاه-صنعت و انگیزه نوآوری کارکنان، همگی عواملی هستند که تحقق موفقیت فناوری و نوآوری را در بازار تضمین می‌کنند. به طور مثال، توسعه محصولات دانش‌بنیان و قابلیت اطمینان فناوری مستقیماً بر پذیرش محصول و مزیت رقابتی در بازار اثرگذار است و بهره‌گیری از شبکه‌های علمی و صنعتی و همکاری دانشگاه-صنعت انتقال دانش و فناوری را تسهیل می‌کند. علاوه بر این، توانمندی انسانی و فرهنگ نوآور سازمان، تضمین‌کننده موفقیت در بهره‌برداری از فناوری و پاسخ سریع به نیازهای بازار هستند.

در نهایت، تعامل سه محور به ویژه در حوزه نوآوری محصول و فرآیند، اساس افزایش بهره‌وری صنایع با فناوری پیشرفته را شکل می‌دهد. توانمندی سازمانی و انسانی امکان استفاده بهینه از فناوری‌های نوین را فراهم می‌آورد، نوآوری محصول و فرآیند ارزش واقعی را ایجاد می‌کند و پاسخگویی به نیازهای بازار و سیاست‌های حمایتی، موفقیت محصول و مقیاس تولید را تضمین می‌کند. این تحلیل نشان می‌دهد که موفقیت کسب‌وکارهای دانش‌بنیان حوزه مهندسی مواد تنها از طریق تعامل هم‌زمان سه محور و مدیریت ارتباطات بین عوامل ممکن است و هر یک از ۳۷ عامل در ایجاد هم‌افزایی و افزایش بهره‌وری نقش تعیین‌کننده دارد.

#### ۵- مراجع

1- Padilla L, Millerm O. Can monetary integration improve productivity? Empirical evidence of Eurozone. South East European Journal of Economics and Business. 2020;15(2):57-69.



- 2- Dallers D. R&D spillovers in a supply chain and productivity performance in British firms. *The Journal of Technology Transfer*. 2020;45(1):177-204.
- 3- Kim E, Lee I. The impact of research and development activity on the TFP level in manufacturing in Poland. *Equilibrium. Quarterly Journal of Economics and Economic Policy*. 2021;14(4):711-737.
- 4- Akinlo AE. Impact of macroeconomic factors on total factor productivity in Sub-Saharan African countries. United Nations University. World Institute for Development Economics Research (UNU-WIDER). 2023;39.
- 5- Hatzichronoglou T. Revision of the High-Technology Sector and Product Classification. OECD Science, Technology and Industry Working Papers. 2017;1997/02.
- 6- Hogg M. *Promises and Contract Law: Comparative Perspectives*. Cambridge University Press; 2021. p. 48.
- 7- Jang S, Namkung Y. Perceived quality, emotions, and behavioral intentions: applications of an extended Mehrabian–Russell model to restaurants. *J Bus Res* 2009; 62 (4):451–60.
- 8- Jain SC. *Marketing Planning and Strategy*. 3rd ed. South-Western Publishing, Cincinnati, OH; 2020. p. 448-451.
- 9- Kumar V, Kumar U, Persaud A. Building Technological Capability through Importing Technology: The Case of Indonesian Manufacturing Industry. *Journal of Technology Transfer*. 2019;24:81-96.
- 10- Loureiro SMC. Virtual Atmosphere: The Effect of Pleasure, Arousal, and Delight on Word-of-Mouth. *Journal of Promotion Management*. 2024;20:452-469.
- 11- Glaser BG, Strauss AL. *Grounded theory. Strategien qualitativer Forschung*. Bern: Huber; 1998. p. 4.
- 12- Corbin J. Grounded theory. *The Journal of Positive Psychology*. 2017;12(3):301-302.
- 13- Thornberg R, Dunne C. Literature review in grounded theory. *The SAGE handbook of current developments in grounded theory*. 2019;2:206-221.
- 14- Thornberg R, Perhamus L, Charmaz K. Grounded theory. *Handbook of research methods in early childhood education: Research methodologies*. 2014;1:405-439.
- 15- Payne S. Grounded theory. *Analysing qualitative data in psychology*. 2007;2:119-146.
- 16- Czarnitzki D, Thorwarth S. Productivity effects of basic research in low-tech and high-tech industries. *Research Policy*. 2012;41(9):1555-1564.
- 17- Chen CJ, Wu HL, Lin BW. Evaluating the development of high-tech industries: Taiwan's science park. *Technological Forecasting and Social Change*. 2006;73(4):452-465.
- 18- Ortega-Argilés R, Piva M, Vivarelli M. The productivity impact of R&D investment: are high-tech sectors still ahead?. *Economics of Innovation and New Technology*. 2015;24(3):204-222.
- 19- Tsai KH, Wang JC. R&D productivity and the spillover effects of high-tech industry on the traditional manufacturing sector: the case of Taiwan. *World Economy*. 2004;27(10):1555-1570.
- 20- Wang L, Szirmai A. Technological inputs and productivity growth in China's high-tech industries. 2003.
- 21- Triplett JE. High-tech industry productivity and hedonic price indices. In: *OECD Proceedings: industry productivity, international comparison and measurement issues*. Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development; 1996. p. 119-142.
- 22- Zhu J, Wang Y, Wang C. A comparative study of the effects of different factors on firm technological innovation performance in different high-tech industries. *Chinese Management Studies*. 2019;13(1):2-25.



## Integrated Evaluation of Functional Properties of Glass Fiber/Epoxy Composites for Industrial Protective Applications

Amir Jaberi<sup>1\*</sup>, Elena Nikolaevna Dresvyanina<sup>1</sup>, Shahram Mahboubizadeh<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Textiles and Fashion, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Bolshaya Morskaya, 18, Saint Petersburg, 191186, Russia

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, 1477893855, Iran

\*(corresponding author email address: [dzhaberi.a.679@suited.ru](mailto:dzhaberi.a.679@suited.ru))

**Abstract-** The growing industrial demand for abrasion-resistant and chemically stable composite coatings—estimated to exceed USD 30 billion annually in sectors such as oil, gas, and chemical processing—necessitates advanced glass-fiber/epoxy laminates capable of sustaining mechanical loading, aggressive environments, and long service cycles. In response to this need, the present research aims to engineer and evaluate four hybrid 15-layer star stacking design glass/epoxy composite systems (G100–CR306/ER440, G290–CR306/ER440) fabricated using distinct resin chemistries and reinforcement areal weights. A comprehensive multi-property characterization was performed, encompassing tensile, flexural, impact, hardness, wear, friction, density, fiber-volume fraction, and chemical ageing behavior in acidic and alkaline media. Among the examined systems, G290–ER440 demonstrated the most superior multifunctional performance, achieving the highest flexural strength (647.68 MPa), flexural modulus (35.54 GPa), interlaminar shear strength (20.23 MPa), and surface hardness (64.62 Barcol), alongside excellent tribological stability with a low wear rate ( $0.641 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ) and the best chemical durability with minimal mass uptake (1.67% in acid). These results identify G290–ER440 as a technically robust candidate for next-generation industrial protective coatings requiring simultaneous mechanical reinforcement, abrasion tolerance, and resistance to corrosive environments.

**Keywords** - Glass fiber/epoxy laminates; Industrial protective coatings; Mechanical and tribological performance; Chemical durability; High-performance composite materials.

### I. INTRODUCTION

In recent decades, fiber-reinforced polymer composites (FRPCs) have emerged as indispensable materials in engineering applications, owing to their superior strength-to-weight ratio, tailor-ability of microstructure and functionality, and high potential for performance optimization [1]. Among these, glass-fiber-reinforced epoxy composites stand out due to the favorable cost/performance balance, widespread commercial availability of glass fibers, and the well-established processing technologies of epoxy matrix systems [2]. The demands for advanced protective materials in industrial settings—such as protective clothing, impact/shock-resistant panels, thermal barrier layers, and wear-resistant linings—create challenging requirements: high tensile and flexural strength, elevated modulus, good thermal stability, wear and abrasion resistance, chemical durability, along with lightweight construction. For example, the global industrial protective clothing market alone was estimated at approximately USD 18.35 billion in 2022, with projections to reach about USD 31.18 billion by 2030 (CAGR ~6.9 %). Moreover, the broader composites market—which includes fibre-reinforced polymer composites widely used in protective applications—is projected to grow from roughly USD 118.49 billion in 2024 to about USD 213.32 billion by 2034 (CAGR ~6.05 %) with the glass-fiber segment contributing over 60% of share [3]. In sectors such as oil & gas, chemical processing, heavy manufacturing and construction, workplace-hazard mitigation through advanced composite materials translates into substantial cost-avoidance (fewer injuries, lower downtime), driving increased R&D investment and uptake of high-performance composites. In this context, glass fiber/epoxy composites are promising candidates because they can meet mechanical and thermal targets while remaining cost-effective relative to high-performance fibers (e.g., carbon, aramid) [4].



Despite these advantages, several key challenges remain. First, efficient reinforcement–matrix load transfer, and optimal fiber architecture (weave, orientation, volume fraction) are critical to leverage the full potential of the glass fiber/epoxy system. Second, the epoxy matrix—although offering excellent adhesion, chemical resistance and dimensional stability—can be inherently brittle, and its tribological or wear performance under industrially realistic service conditions may be limited. Third, the integration of multifunctional performance (mechanical + chemical + tribological) in a single composite structure for protective applications is rarely addressed in a comprehensive way: many studies focus on one property (e.g., tensile strength) or one domain (e.g., chemical stability), rather than the combined evaluation of mechanical, thermal, and wear/tribological behavior [5,6].

Taheri et al. (2024) conducted a comparative study of glass, basalt and Kevlar-fiber/epoxy composites under static, low- and high-velocity loading, showing that glass/epoxy laminates reached competitive tensile and flexural performance while offering cost-effectiveness for protective structural use. Their work underscores that, although aramid and basalt systems may deliver higher impact resistance, glass/epoxy remains attractive for industrial protection due to established processing and acceptable multi-property performance [7]. Similarly, Chow, Ahmad & Wong (2019) demonstrated that the mechanical behavior of glass-fiber reinforced epoxy (GFRE) significantly diminishes when tested at elevated temperatures (110°C), with shear strength most affected due to matrix softening [8].

Furthermore, Ghafel et al. (2023) showed that woven E-glass/epoxy laminates with varied mat orientations produce large differences in tensile strength and modulus (improvements up to 10 × relative to pure epoxy) when fibre-mat direction is optimized [9]. Taken together, these studies emphasize the influence of fiber architecture, resin chemistry, and thermal–mechanical conditions on performance—a clear justification for your integrated evaluation of different glass-fiber/epoxy systems.

Rajhi (2022) investigated hybrid nano-filled glass/epoxy composites (with MWCNT, nano-silica, nano-iron oxide) and found notable enhancements in tensile, compressive and impact properties compared to neat glass/epoxy systems [10]. Meanwhile, Lan et al. (2023) studied thermal aging of GF/epoxy laminates and reported that aging at 85–145°C gradually reduced tensile/flexural strength due to matrix oxidation, fiber-matrix debonding, and fiber pullout [11].

These findings highlight the importance of interfacial bonding and durability under thermal/chemical stress—attributes critical for protective applications. Yet, while many investigations address either mechanical performance or thermal degradation (or nano-filler enhancement), there is limited work that systematically integrates mechanical, thermal, tribological (wear/abrasion) and structural variables (fiber architecture, resin type) in one comparative framework for protective composites.

Hence, there is a need for a structured investigation that: (I) compares different fiber architectures and epoxy formulations, (II) measures a wide spectrum of functional properties (tensile, flexural, hardness, wear, coefficient of friction, etc.), and (III) links structural variables (fiber volume fraction, resin type, density, interfacial bonding) to performance outcomes for protective-material applications. Building upon this gap, the present study reports an integrated evaluation of four glass fiber/epoxy composite systems (G100–CR306, G100–ER440, G290–CR306, G290–ER440) aimed at industrial protective applications. The following sections describe the material design and characterization approach, however here we emphasize that by assessing hardness (Barcol), tensile and flexural strength and modulus, elongation, impact (IZOD), wear rate, coefficient of friction, fiber mass and volume fraction, and density, we seek a comprehensive structure–property–performance relationship. The findings are expected to support the optimization of fiber–matrix combinations for advanced protective composites in industrial clothing and safeguard systems.

## II. MATERIALS AND METHODS

Composite panels were manufactured with planar dimensions of 300 × 300 mm and an approximate laminate thickness of 4.5 ± 0.3 mm. Two primary groups were prepared differing by the weight of the main E-glass textile: in Group (1) a 100 g/m<sup>2</sup> type, and in Group (2) a 290 g/m<sup>2</sup> type. The epoxy matrix systems comprised two resin formulations supplied by the reputable company Huntsman — an impact/heat-resistant epoxy (ER440) and a flexible epoxy (CR306) — each combined with an appropriate amine-based hardener (hardener type: e.g., Huntsman® Aradur® 2954 for ER440, and Aradur® 5051 for CR306). As a result, four types of reinforced composite specimens were successfully designed and fabricated by the simple process, as illustrated in Fig 1. The selection of these systems was motivated by the need to compare a high thermal-mechanical performance matrix (ER440) versus a ductile, high energy-absorbing matrix (CR306) in identical fibre architectures.

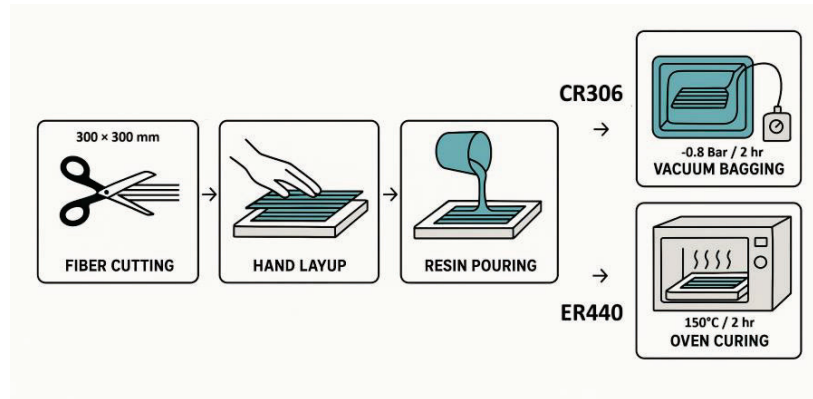


Figure 1. Process of making glass/epoxy composites for two different types of resins

Three secondary glass-fibre textiles were used as filler layers and reinforcement fabrics: Glass Mat 225 g/m<sup>2</sup>, Glass Textile 45° 300 g/m<sup>2</sup>, and Glass Textile One-Direction 400 g/m<sup>2</sup>. The full laminate sequence for each group was as follows (Layer 1 = top surface, Layer 15 = bottom surface):

Group 1: E-Glass 100 g › Glass Mat 225 › Glass Textile 45° 300 › Glass Textile UD 0° 400 › E-Glass 100 › E-Glass 100 › Glass Textile UD 90° 400 › Glass Textile 45° 300 › Glass Mat 225 › E-Glass 100 › E-Glass 100 › Glass Mat 225 › Glass Textile 45° 300 › Glass Textile UD 0° 400 › E-Glass 100.

Group 2: E-Glass 290 g › Glass Mat 225 › Glass Textile 45° 300 › Glass Textile UD 0° 400 › E-Glass 290 › E-Glass 290 › Glass Textile UD 90° 400 › Glass Textile 45° 300 › Glass Mat 225 › E-Glass 290 › E-Glass 290 › Glass Mat 225 › Glass Textile 45° 300 › Glass Textile UD 0° 400 › E-Glass 290.

The laminate stacking sequence in both composite groups was deliberately designed to achieve a balance between in-plane stiffness, interlaminar strength, and multidirectional load transfer, which are critical for high-performance protective structures. The alternation of woven and unidirectional glass layers allows for efficient load distribution under complex stress states such as bending, impact, or torsion. The outermost layers of plain E-glass (100 g or 290 g) serve as surface skins, providing abrasion and environmental protection as well as ensuring good resin impregnation and adhesion uniformity. Beneath these, the Glass Mat 225 g layers act as transitional media that improve interlaminar shear strength by promoting isotropic bonding and mitigating delamination initiation. The ±45° glass textile (300 g) layers are strategically placed to resist in-plane shear and torsional stresses, while the unidirectional (UD) 0° and 90° glass textiles (400 g) form the structural backbone of the laminate, ensuring high tensile and flexural modulus along both principal axes. This newly type of polymer matrix composite design as shown in Fig 2 called *Star design* because of homogeneity of layers which lead to receive excellent properties.

This hybrid orientation sequence provides a quasi-isotropic mechanical behavior suitable for applications such as industrial protective panels and flexible armor layers, where both strength and energy absorption are essential. The duplication of E-glass layers in the mid-plane was chosen to reinforce the neutral axis region and minimize bending-induced interlaminar stresses, thereby enhancing impact tolerance and reducing the risk of fiber pull-out or delamination during cyclic loading. Such layer repetition also contributes to damping control by dissipating vibrational energy through the resin-rich interfaces between similar glass layers. Overall, the stacking configuration reflects a trade-off between stiffness and ductility, enabling comparative evaluation of the two resin systems (ER440 and CR306) under identical fiber architectures while mimicking real-world laminate design strategies used in advanced protective composites.

## 2.1. Fabrication procedure

The hand-lay-up technique was employed for all sample panels. (Fig 3,4) The sequence of steps included:

- Cutting the reinforcement textiles to the panel dimensions.
- Surface preparation of the glass fabrics (cleaning, drying, removal of sizing or surface contaminants).
- Layer-by-layer impregnation with the selected epoxy resin/hardener system, ensuring complete wetting of fibers.
- For the flexible epoxy (CR306) panels, excess resin and entrapped air were removed by vacuum-bagging at -0.8 bar for 2 hours. (followed by flat 4 kg metal load pressing overnight)
- For the high-performance epoxy (ER440) panels, after lay-up, manual pressing was applied (weights placed uniformly) and then the panels were cured at 150°C for 2 hours (post-cure regime) to reach the desired chemical-mechanical properties.
- After curing, panels were conditioned at ambient laboratory environment for 24 h prior to specimen extraction.

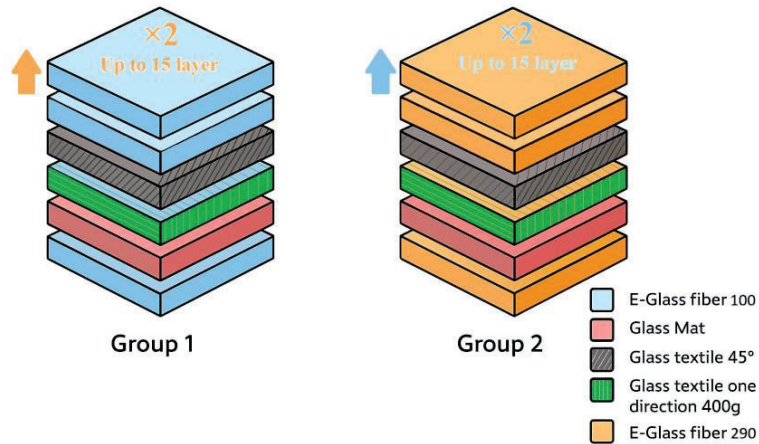


Figure 2. 15-layer structural array of *Star Design* composite; (Group 1) based on 100g E-glass, (Group 2) based on 290g E-glass.

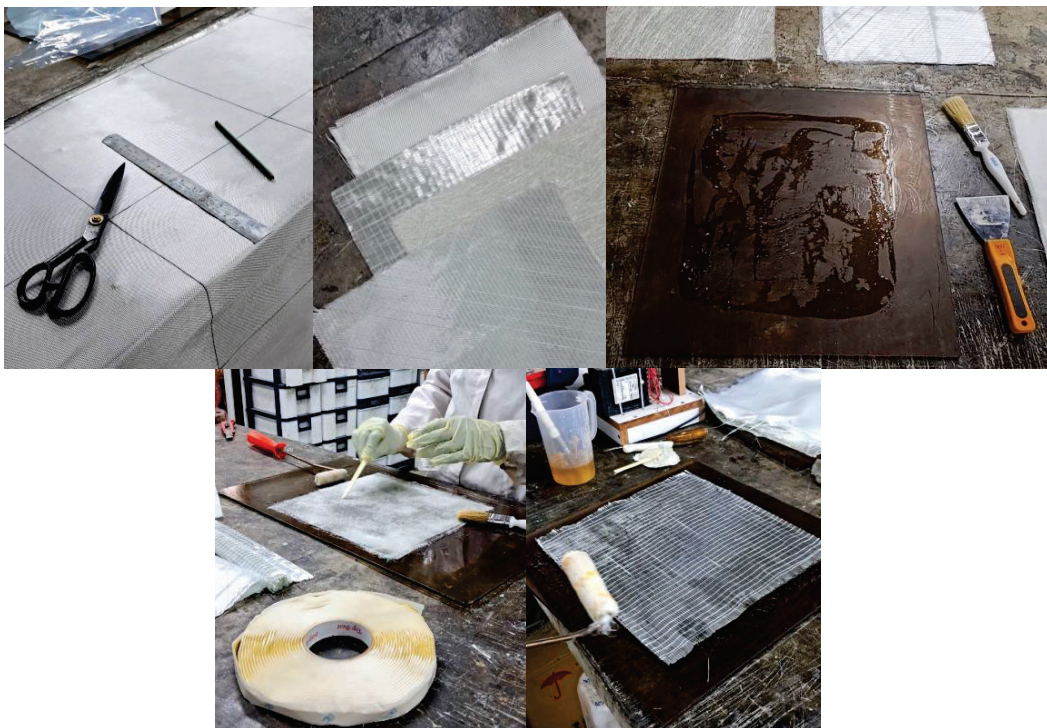


Figure 3. The process of making composites (Part I); includes the steps of measuring and cutting, edging the plates, surface preparation with Polivaks® mold release liquid film and hand laying up.



Figure 4. The process of making composites (Part II); includes the steps of finalizing the layers and removing excess resin, closing the vacuum bag and applying vacuum pressure for CR306 (-0.8 bar), and thermal curing in oven for ER 440 (150°C).

The thermal curing cycle applied for the epoxy resin ER440 was optimized to ensure complete crosslinking, mechanical integrity, and dimensional stability of the composite panels. As shown in Fig 5, the temperature was gradually increased from ambient to approximately 150°C following three controlled heating rate (HR) stages: 2.2°C/min, 0.5°C/min, and 0.3°C/min, respectively. The initial ramp initiated the resin's viscosity reduction and enhanced fiber wetting, while the subsequent slower ramps promoted uniform polymerization and minimized residual stresses. The system was then maintained at 150°C for the final curing phase, allowing full advancement of the resin crosslink density. Controlled cooling (CR = 0.175–0.1°C/min) was performed to prevent thermal shock, matrix microcracking, and warpage. This carefully designed thermal profile ensured optimal interfacial bonding between the epoxy matrix and glass fibers, leading to improved thermal and mechanical performance of the resulting composite structure.

The vacuum bagging process applied for the epoxy-based composite fabrication (CR306 resin) was conducted following a controlled pressure–time cycle, as illustrated in Fig 6. The procedure began with the *vacuum initiation* stage, during which air was gradually evacuated from the bag to reach approximately –0.3 bar within the first 5 minutes, ensuring uniform compaction of the lay-up. Subsequently, during the *stage vacuuming* phase, the pressure was progressively reduced to –0.6 bar to prevent fiber displacement and entrapped air. The *full vacuum* level of –0.8 bar was attained at about 20 minutes and maintained for two hours (*vacuum holding*) to ensure thorough resin infiltration and degassing. A *leak-down test* was performed midway to confirm system tightness, verifying a pressure drop of less than 0.01 bar per 10 minutes. After two hours, the system was isolated (*vacuum sealing*) while preserving the internal pressure, and a flat steel plate (4 kg) was placed on top of the laminate for uniform compression. The composite panel was then left under sealed conditions for 24 hours at room temperature to complete the curing process and achieve optimal consolidation.

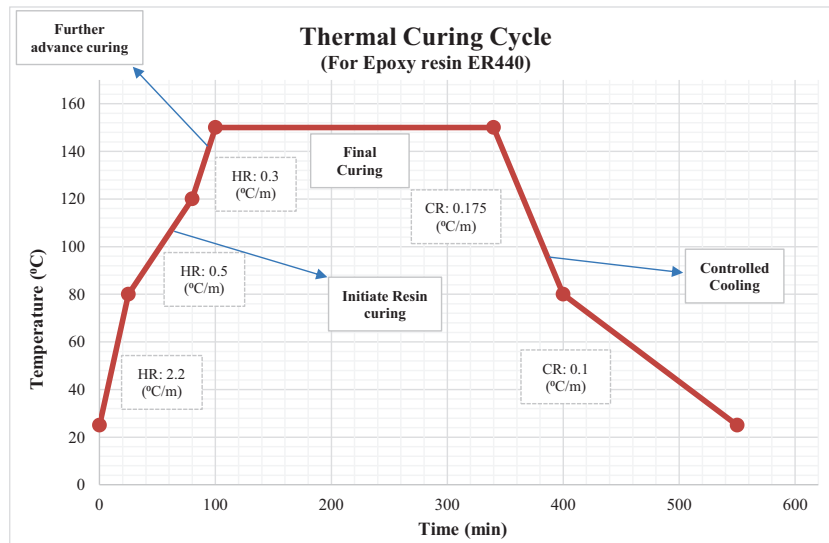


Figure 5. Thermal curing cycle of ER440 epoxy resin showing multi-stage heating and controlled cooling for complete crosslinking.

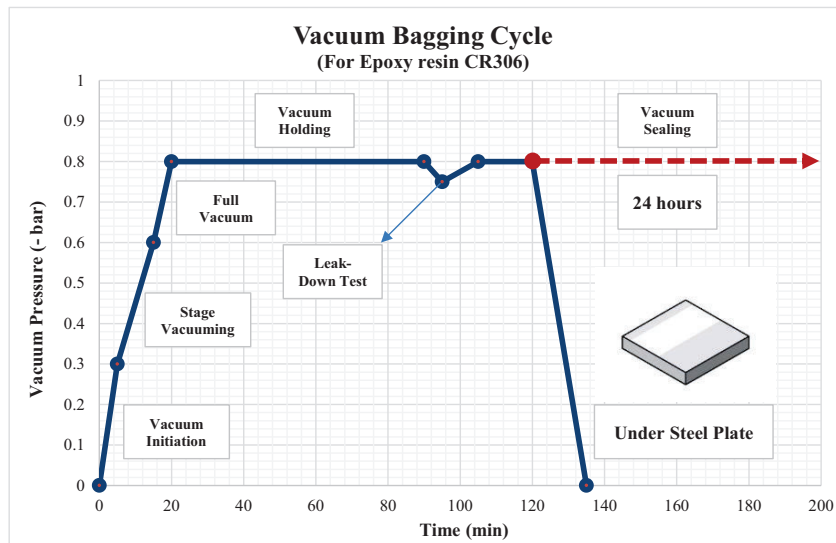


Figure 6. Vacuum bagging process applied for the epoxy-based composite fabrication (CR306 resin).

## 2.2. Specimen preparation and testing

From each panel (Fig 7), test specimens were machined according to recognized standards for flexural, tensile and impact testing. For instance, flexural specimens were extracted with dimensions according to ASTM D790, tensile specimens according to ASTM D3039, and impact (Izod) specimens according to ASTM D256. For improved grip and fixation between the specimen and the tensile testing machine jaws, both ends of the tensile samples were roughened using Matador 60-grit sandpaper and bonded with Araldite AW 4859 adhesive, followed by curing for 24 hours at room temperature. Additional specimens were prepared for wear and chemical durability tests: disc specimens for pin-on-disc wear testing and rectangular coupons for chemical exposure.

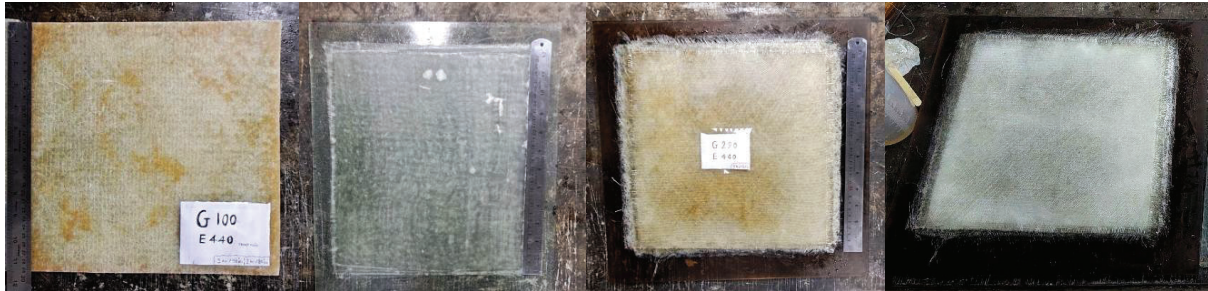


Figure 7. Glass fiber/epoxy composite panels; a) G100-ER440, b) G100-CR306, c) G290-ER440, d) G290-CR306.

Mechanical testing equipment included: a SANATAM® STM-20 universal testing machine (10-ton capacity) for flexure, a SANATAM® STM-150 (30-ton capacity) for tensile tests; impact testing was carried out using a polymer notch test machine model BHO-CB and subsequently a Charpy impact tester model SIT-50B (50 J capacity). Hardness was measured by a Barcol hardness tester manufactured by the US-based Barber Colman© (model GYZJ 934-1). Wear resistance was assessed using a pin-on-disc wear machine produced by Faragir Sanat Wear©. In addition, the density of the composites was determined according to ASTM D792 using the water immersion method (Archimedes' principle) to obtain the actual density values.

Chemical durability was evaluated by immersing specimens in a 15 wt.% NaOH solution and a 30 wt.% HCl solution for 21 days, with mass change measured every 7 days. After the 28-day exposure, specimens were dried and the mechanical, hardness and wear tests were repeated to assess the effect of chemical ageing.

Table 1. Structural configuration and fabrication parameters of glass fiber/epoxy composite samples

Sample ID	Reinforcement type and sequence (15-layers laminate)	Resin system	Hardener	Processing method	Vacuum/curing conditions
G100-CR306	6×E-100 (outer and mid layers) + 3×GM + 3×GUD + 3×GBA	Flexible epoxy CR306	Huntsman® Aradur® 5051	Hand lay-up with vacuum bagging	Vacuum bagging at -0.8 bar for 2 h; cured 24 h at 25°C
G100-ER440	.....	Heat- and impact-resistant epoxy ER440	Huntsman® Aradur® 2954	Hand lay-up with manual pressing	Thermal curing at 150°C for 2 h
G290-CR306	6×E-290 (outer and mid layers) + 3×GM + 3×GUD + 3×GBA	Flexible epoxy CR306	Huntsman® Aradur® 5051	Hand lay-up with vacuum bagging	Vacuum bagging at -0.8 bar for 2 h; cured 24 h at 25°C
G290-ER440		Heat- and impact-resistant epoxy ER440	Huntsman® Aradur® 2954	Hand lay-up with manual pressing	Thermal curing at 150°C for 2 h

Note. GM: Glass Mat [225 g/m<sup>2</sup>] // GUD: Glass UD [400 g/m<sup>2</sup>] (0°/90°) // GBA: Glass biaxial ±45° [300 g/m<sup>2</sup>]

### III. RESULTS & DISCUSSION

The evaluation of mechanical and thermal performance in glass fiber–reinforced epoxy composites provide crucial insights into the structure–property relationships that govern their suitability for high-performance industrial applications. In protective and technical textiles, composite layers are often subjected to complex combinations of mechanical stress, thermal flux, and chemical exposure. Therefore, the optimization of fiber architecture, matrix characteristics, and interfacial adhesion directly influences the final performance and reliability of the material. Understanding how these parameters interact allows for more targeted material design, improving energy absorption, impact tolerance, dimensional stability, and service life under demanding conditions [12].



The present study systematically analyzes how variations in fiber areal weight (G100 vs. G290) and epoxy resin type (CR306 vs. ER440) affect the structural integrity, morphology, and functional response of the composites. These results aim to elucidate the underlying mechanisms that determine the balance between stiffness, strength, and toughness — a central challenge in the development of lightweight yet durable protective systems. The data presented here form the basis for correlating processing parameters with end-use performance, thereby offering a rational pathway for the engineering of composite laminates optimized for mechanical and thermal and chemical resistance in industrial protective clothing and related applications.

### 3.1. Mechanical properties

The mechanical properties of glass fiber–reinforced epoxy composites (GF/EP) are governed by several interrelated factors, including fiber architecture, fiber–matrix interfacial adhesion, resin crosslink density, and the manufacturing route employed. Epoxy resins are widely recognized for their excellent mechanical integrity, chemical resistance, and dimensional stability; however, their inherent brittleness necessitates reinforcement with high-strength glass fibers to achieve balanced performance under static and dynamic loading conditions [13]. E-glass fibers, in particular, offer an advantageous combination of high tensile strength, low cost, and good thermal and chemical resistance, making them the dominant reinforcement in structural and protective composite systems [14].

In tensile loading, the primary load-bearing mechanism is governed by efficient stress transfer from the polymeric matrix to the glass fibers through the interphase. Strong interfacial adhesion, often achieved via silane coupling agents, ensures minimal slippage and improved stiffness of the composite [15]. The tensile strength and modulus of GF/EP laminates typically increase with fiber volume fraction, up to an optimal threshold where fiber agglomeration and insufficient resin wet-out begin to induce micro-voids and stress concentrations, degrading performance [16]. Moreover, fiber orientation significantly affects load-bearing capacity; unidirectional laminates exhibit higher longitudinal strength but reduced transverse resistance, whereas woven fabrics provide a more isotropic response suitable for multidirectional loading [17].

Flexural and interlaminar shear strength (ILSS) are key indicators of the integrity and bonding quality within multilayered glass fiber composites. The flexural behavior is a function of both matrix stiffness and interlaminar cohesion, with enhanced properties observed in systems exhibiting uniform fiber dispersion and low void content [18, 19]. Under bending stresses, the upper plies experience tensile failure while the lower plies undergo compression, making interlaminar delamination a critical failure mode. Improving (ILSS) through optimized curing cycles and surface-treated fibers has been shown to significantly enhance structural reliability [20].

Impact and toughness-related properties depend primarily on the matrix ductility and the ability of the interphase to arrest crack propagation. Brittle epoxy matrices tend to fracture abruptly under impact, whereas modified or toughened epoxies—containing rubber, thermoplastic, or core–shell modifiers—exhibit higher energy absorption due to plastic deformation and fiber pull-out mechanisms [21]. Experimental studies have reported impact strength values ranging from 40–80 (kJ/m<sup>2</sup>) for GF/EP composites, depending on the laminate configuration, fiber surface treatment, and post-curing conditions [22].

Overall, the mechanical performance of glass fiber/epoxy composites represents a balance between stiffness, strength, and toughness. A properly engineered system—with optimized fiber volume fraction, controlled resin viscosity, and post-curing—can deliver a high modulus-to-weight ratio and excellent resistance to fracture and fatigue. These characteristics make GF/EP composites indispensable in applications requiring lightweight structural stability and impact resistance, including aerospace interior components, automotive panels, and industrial protective systems [23].

#### 3.1.1. Tensile test

The tensile properties of the glass-fiber/epoxy panels were determined by uniaxial tensile testing of rectangular coupons prepared and tested in accordance with established composite testing standards to ensure repeatability and comparability. Specimens were machined to the recommended geometry and thickness, fitted with adhesive end-tabs where required, and mounted in aligned mechanical grips to prevent premature grip failures; axial strain was recorded using a clip-on extensometer (or full-field DIC where noted) and load was applied under a quasi-static displacement/strain rate following the procedures of ASTM D3039.

The tensile test yields the engineering stress–strain response from which ultimate tensile strength (UTS), tensile chord modulus, and strain at failure are obtained; these metrics directly reflect fiber strength, matrix properties and, critically, fibre–matrix load transfer (interfacial quality), so they are fundamental both for material specification and for interpreting failure mechanisms in laminated composites.

Reported values are the averages of at least three valid replicates and raw force–displacement data were converted to stress–strain using measured cross-sectional dimensions; the resulting curves and tensile parameters are presented below (Fig.8) and will be examined quantitatively in the following section to identify dominant failure modes and correlations with processing and composition.

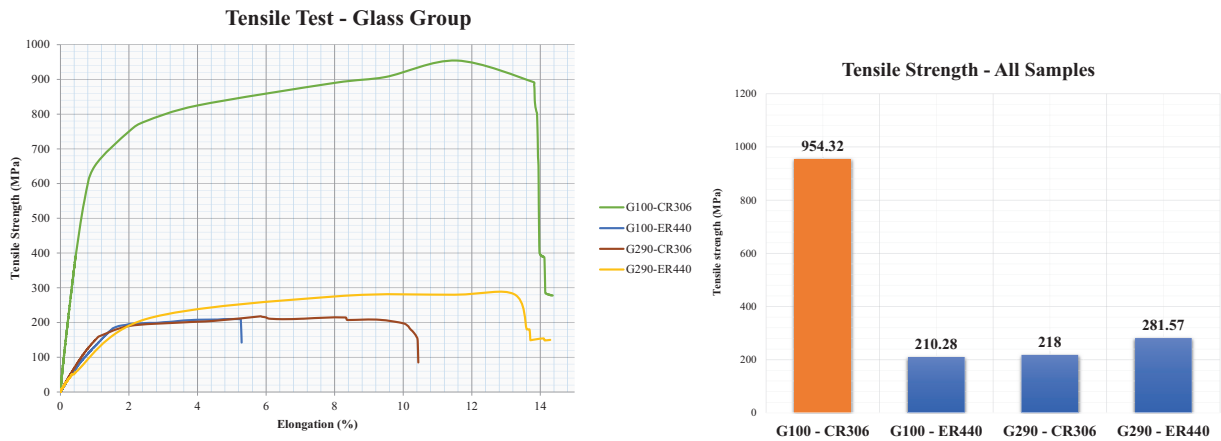


Figure 8. Mechanical tensile testing of glass/epoxy composites; (left) comparison of mechanical behavior under tensile load; (right) ultimate tensile strengths.

### 3.1.2. Three-point bending test

The flexural behavior of the composite laminates was evaluated using a three-point bending configuration in accordance with ASTM D790, which is widely employed for determining the load-bearing capability of polymer matrix composites under bending stresses. Test specimens were cut to the required dimensions with attention to maintaining uniform thickness and fiber orientation continuity along the span length. The samples were positioned on two supports with a defined support span-to-thickness ratio to minimize shear effects, and the load was applied at the mid-span under a controlled displacement rate to generate a smooth load–deflection response. The flexural test provides key mechanical parameters, including flexural strength, flexural modulus, and strain at break, which collectively describe the laminate’s stiffness, resistance to bending deformation, and failure behavior. These parameters are particularly sensitive to fiber architecture, fiber volume fraction, resin toughness, and the quality of fiber–matrix adhesion; therefore, flexural testing is critical for assessing structural performance in applications where laminated composites are subjected to bending or out-of-plane loading. The resulting flexural stress–strain curves and extracted numerical values are presented below (Fig.9), and will be analyzed in the following section to interpret the effects of composite configuration and processing on the observed mechanical response.

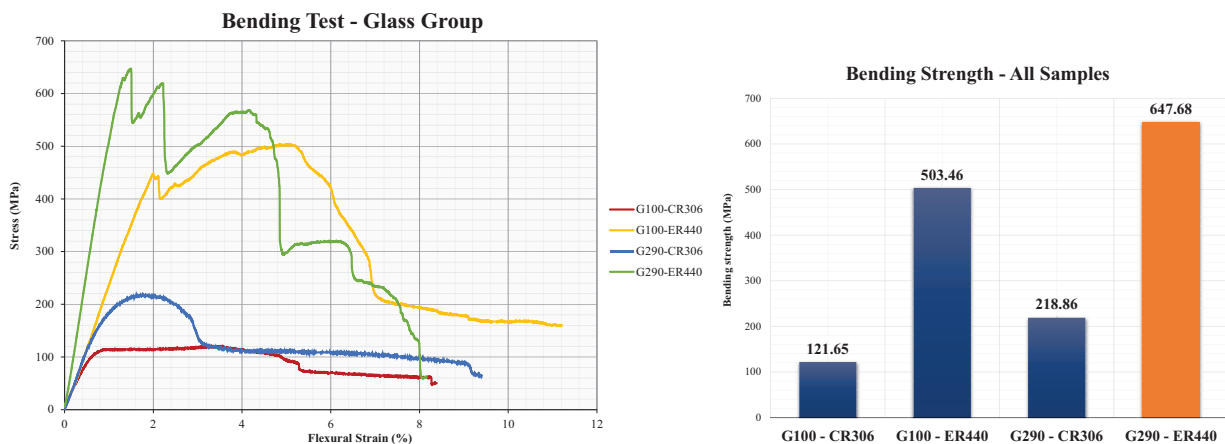


Figure 9. Mechanical bending testing of glass/epoxy composites; (left) comparison of mechanical behavior under bending load; (right) ultimate bending strengths.

### 3.1.3. Impact resistance

The impact resistance of the composite laminates was assessed using a Charpy/Izod impact test configuration (as per ASTM D256) (Fig.10), which is commonly employed to characterize the ability of polymer matrix composites to absorb and dissipate energy under sudden loading. Specimens with standardized dimensions and notch geometry (where required) were prepared to ensure consistent stress concentration at the point of impact. During testing, a pendulum hammer of known mass and velocity was released to strike the specimen, and the energy absorbed until fracture was recorded as the impact strength. This parameter reflects the toughness of the composite, which is governed by factors such as fiber type and orientation, resin ductility, laminate thickness, interfacial bonding, and the presence of microstructural defects. Impact testing is particularly important for applications where composites are exposed to dynamic loads, accidental drops, tool strikes, or ballistic threats, as it provides insight into damage initiation, crack propagation behavior, and the capacity for energy dissipation. The measured impact strength values and corresponding observations on fracture morphology are presented below and will be further discussed to elucidate the influence of material configuration and processing conditions on the impact performance of the fabricated composites.

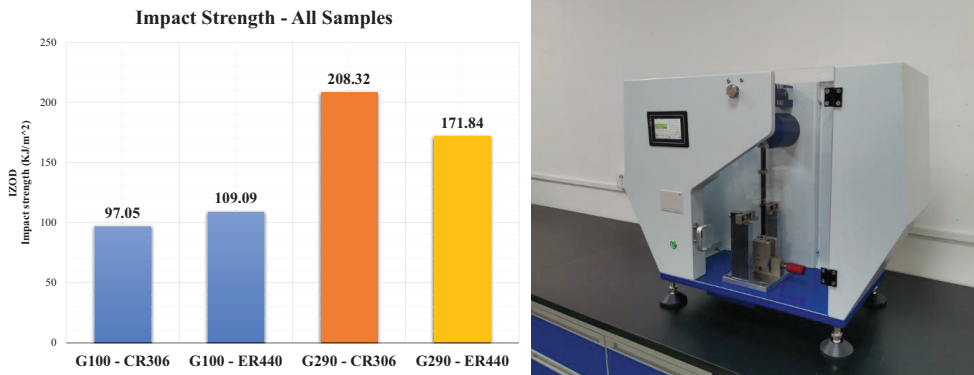


Figure 10. Investigating the ultimate impact resistance of composite samples and its Charpy/Izod impact tester model SIT-50B (50 J capacity) standard ASTM D256.

### 3.1.4. Wear (Pin-on-disc)

The wear resistance of the composite samples was evaluated using a pin-on-disc tribological test setup in accordance with ASTM G99, which is widely recognized for assessing frictional behavior and material loss under sliding contact conditions. Composite specimens were prepared as cylindrical or rectangular pins with a flat contact surface and were pressed against a rotating hardened steel disc under a controlled normal load, sliding speed, and testing duration. During the test, the coefficient of friction (COF) was continuously monitored, and the mass loss before and after testing was measured to determine the specific wear rate. This test provides critical information on the composite's durability in surface-contact applications, as wear behavior is highly influenced by fiber reinforcement type, fiber-matrix interfacial bonding, resin hardness, and the presence of microstructural defects or debris formation during abrasion. The obtained friction curves and wear-rate values presented below in Fig.11 offer key insights into the material's resistance to surface degradation and will be further analyzed to explain the observed differences in tribological performance among the fabricated composite configurations.

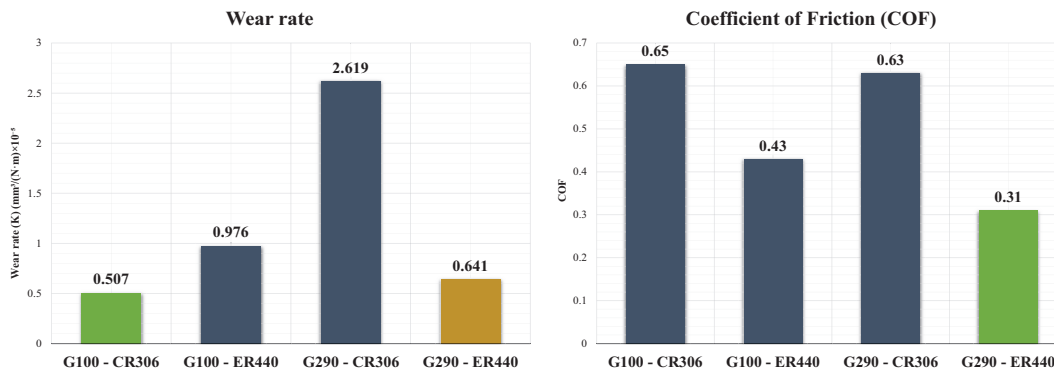


Figure 11. Wear test of glass/epoxy composites (left) Wear rate (right) Friction coefficient

### 3.1.5. Hardness (Barcol)

The surface hardness of the composite laminates was determined using the Barcol hardness test in accordance with ASTM D2583, which is specifically designed for evaluating the indentation resistance of reinforced polymer composites and molded laminates. In this method, a calibrated Barcol indenter was applied perpendicularly to the polished surface of each specimen, and the penetration depth of the indenter under a standardized applied force was recorded as the hardness value. Multiple measurements were taken across different regions of each sample to account for local heterogeneities in fiber distribution and resin curing, and average values were reported. Barcol hardness is an important indicator of surface quality, degree of cure, and the integrity of fiber–matrix bonding near the surface, all of which directly influence wear resistance, scratch tolerance, and the material’s suitability for structural or industrial service environments. The measured hardness values for the tested composite variants are presented below in Fig.12 and will be discussed in subsequent sections to correlate surface hardness with resin chemistry, fiber architecture, and overall mechanical performance.

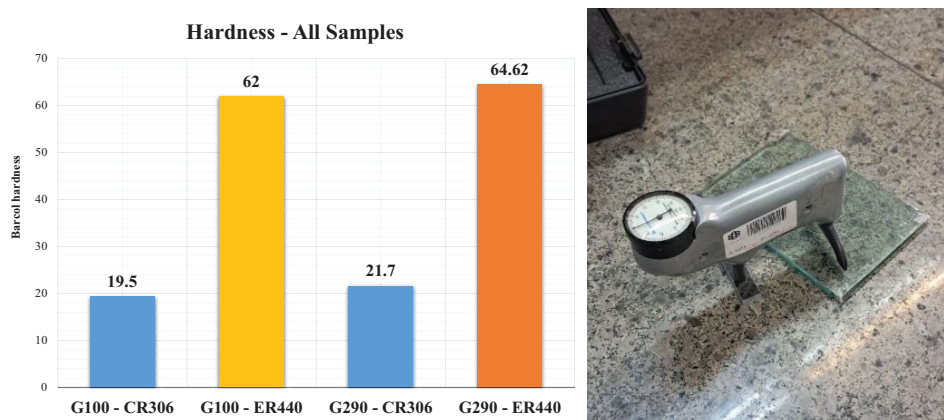


Figure 12. Quantitative evaluation of the hardness of glass/epoxy composites (Barcol test) and its barcol impressor Barber Colman® GYZJ-934-1 standard ASTM D2583.

### 3.2. Chemical resistance properties

Chemical resistance of polymer matrix composites is primarily controlled by the molecular structure of the resin, the degree of crosslinking, and the efficiency of fiber–matrix interfacial bonding. In acidic or alkaline environments, diffusion of reactive ions and solvents into the polymer network can trigger hydrolysis, chain scission, plasticization, or swelling, which progressively deteriorate mechanical integrity. Glass fibers themselves may also experience ionic leaching and surface corrosion in strong acidic or basic media, particularly in alkaline conditions where silicate network dissolution occurs. A well-crosslinked epoxy matrix typically exhibits relatively high resistance to mild acids due to its densely networked structure; however, it is more susceptible to degradation in strong alkaline environments where hydroxyl ions can attack ether linkages in the polymer backbone. Therefore, the chemical stability of composite laminates depends not only on the inherent chemical structure of the resin and the fiber type, but also on the presence of voids, residual stresses, and cure completeness, which collectively influence the rate and extent of fluid ingress.

The evaluation of chemical resistance in composites commonly involves immersion tests, where specimens are exposed to acidic or alkaline solutions for defined durations, followed by measurement of mass change, dimensional variation, and reductions in mechanical properties. The degradation behavior often manifests as surface matrix erosion, fiber–matrix debonding, and in more advanced stages, fiber fracture and internal delamination. Strategies to improve chemical durability include the use of corrosion-resistant fibers (e.g., E-CR or Advantex® glass), incorporation of toughened or chemically stable matrices (such as vinyl esters or Novolac), and application of protective barrier coatings that restrict fluid penetration. The interpretation of chemical resistance results must therefore consider both material composition and environmental exposure severity.

Furthermore, the variation in chemical stability index of the composite specimens during the 28-day immersion in 30 wt.% HCl and 15 wt.% NaOH solutions is presented in (Fig.13). The following formulas were used to calculate this parameter:

$$\Delta W\% = [(W_0 - W_{28}) / W_0] \times 100 \quad (1)$$

$$W(t) = b \cdot t^2 + c \cdot t + d \quad (2)$$

$$|dW/dt| = 2a \cdot t + b \quad (3)$$

$$\text{Stability Index} = \Delta W + |dW/dt|_{28} \quad (4)$$

In these formulations,  $\Delta W\%$  denotes the percentage weight change relative to the initial mass,  $W_0$  and  $W_{28}$  correspond to the sample weight before immersion and after 28 days,  $t$  is the immersion time,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , and  $d$  are the regression coefficients obtained from curve fitting (Polynomial equation), and  $|dW/dt|_{28}$  represents the absolute rate of weight variation at day 28. This dataset provides insight into the extent of fluid uptake and chemical interaction at the fiber–matrix interface. In the subsequent section, these results will be discussed in parallel with the mechanical performance data to more clearly elucidate the structure–property relationships governing durability and service performance of the glass/epoxy composites. (Table 3,4)

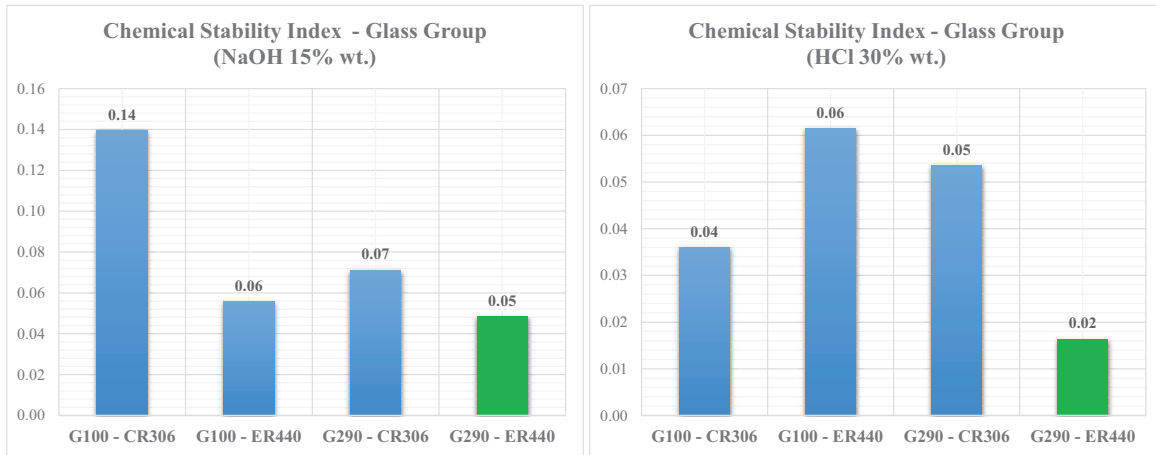


Figure 13. Chemical resistance of composites to (left) alkaline solution and (right) acidic solution.

### 3.3. Density, Fiber Volume and Weight Fraction Determination

The overall density of the fabricated composite ( $\rho_c$ ) reflects the proportional contribution of the fiber and matrix phases and serves as an important indicator of laminate consolidation quality. In this work, the density of each composite panel was measured using the water immersion method (Archimedes' principle) in accordance with ASTM D792. Considering the composite as a multi-phase system, its density can be expressed as a volume-weighted average of the constituent densities:

$$\rho_c = \rho_f \cdot V_f + \rho_m \cdot V_m + \rho_v \cdot V_v \quad (5)$$

where  $\rho$  and  $V$  denote density and volume fraction of the fiber (f), matrix (m), and voids (v), respectively. Since the density of voids is negligible, the expression is typically simplified by assuming  $V_f + V_m + V_v = 1$ . Accurate density measurement therefore enables estimation of void content and provides a foundation for subsequent microstructural interpretation related to processing conditions, resin infiltration efficiency, and laminate compaction.

To quantify the fiber reinforcement level, both weight fraction ( $W_f$ ) and volume fraction ( $V_f$ ) of fibers were calculated, as these parameters significantly influence mechanical performance, especially stiffness and load transfer. The weight fraction of fiber is defined as:

$$W_f = M_c / M_f \quad (6)$$



where ( $M_f$ ) is the mass of fibers and ( $M_c$ ) is the total mass of the composite. The fiber volume fraction was obtained by converting weight fraction using the constituent densities:

$$V_f = (W_f / \rho_f) / [(W_f / \rho_f) + ((1 - W_f) / \rho_m)] \quad (7)$$

The significance of these parameters lies in their direct influence on the load transfer efficiency, stiffness, toughness, and failure behavior of glass/epoxy composites. A higher fiber volume fraction generally enhances tensile and flexural strength due to improved stress transfer along the fiber direction, while excessive resin content or elevated void fraction leads to premature crack initiation and reduced interfacial adhesion. Moreover, the fiber–matrix ratio affects fluid diffusion pathways and microstructural stability under acidic or alkaline environments, thereby influencing the long-term chemical durability of the composite. These correlations are well-documented in the composite mechanics literature, where both mechanical and chemical performance are shown to be strongly dependent on reinforcement level and laminate consolidation quality.

The calculated density values, as well as the corresponding fiber weight and volume fractions for each composite configuration, are summarized in Table (2). These data will be analyzed in conjunction with the mechanical test results in subsequent sections to interpret structure–property relationships and identify the optimal composite formulation for the intended application.

Table 2. Physical properties of four types of glass/epoxy composites

Samples	Fiber mass fraction ( $W_f$ )	Fiber volume fraction ( $V_f$ (vol))	Density ( $\rho_c$ (g/cm <sup>3</sup> ))
G100 - CR306	62.54%	32.20%	1.626
G100 - ER440	60.10%	40.71%	2.188
G290 - CR306	65.70%	33.50%	1.844
G290 - ER440	63.10%	43.30%	1.858

### 3.4. Discussion

The comparative examination of the four fabricated glass fiber/epoxy laminates (G100–CR306, G100–ER440, G290–CR306, and G290–ER440) indicates that the interplay between fiber architecture, resin chemistry, processing route, and laminate stacking configuration critically governs the mechanical, tribological, and chemical performance of the composites. The two epoxy systems employed in this work underwent fundamentally different fabrication regimes: epoxy CR306-based laminates were consolidated using vacuum bagging at ambient conditions, whereas the epoxy ER440-based laminates were manufactured through a controlled thermal curing cycle. The thermal cure treatment promoted greater degree of crosslinking and enhanced polymer network integrity, thereby contributing to stronger fiber–matrix adhesion in the epoxy ER440 samples relative to the epoxy CR306 counterparts. This processing distinction is reflected consistently across tensile, flexural, wear, and chemical stability measurements, where epoxy ER440-based samples generally exhibit enhanced structural performance.

#### 3.4.1. Surface and tribological properties

The ER440-based composites (G100–ER440 and G290–ER440) demonstrated significantly higher Barcol hardness values (62 and 64.6, respectively) compared to their CR306 counterparts (19.5 and 21.7). This notable increase in surface hardness is indicative of a higher degree of curing, a more rigid resin chemistry, or a more densely crosslinked surface network in the ER440 system. Such hardness improvements enhance resistance against surface indentation and abrasive wear, which is critical for maintaining the integrity and durability of protective coatings exposed to harsh industrial conditions.

Wear performance analysis showed that the G290–CR306 composite experienced the highest specific wear rate ( $2.619 \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/(N·m)) and mass loss ( $2.42 \times 10^{-2}$  mg per 1000 cycles), signifying poor resistance to abrasive forces likely due to weaker fiber–matrix interfacial bonding, increased surface porosity, or the generation of third-body debris accelerating abrasion.

Table 3. Summarized mechanical data of glass/epoxy composites

Samples	Barcol Hardness	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation (%)	Bending strength (MPa)	Bending modulus (GPa)	Flexural strain (%)	IZOD Impact strength (KJ/m <sup>2</sup> )	Wear rate (K) (mm <sup>3</sup> /(N·m) ×10 <sup>-5</sup> )	Coefficient of friction (COF)	Mass loss /1000 cycle. (mg)×10 <sup>-2</sup>	ILSS (MPa) from 3p. Bending
G100 - CR306	19.5	954.32	101.199	11.55	121.65	11.527	3.55	97.05	0.507	0.65	0.412	3.84
G100 - ER440	62	210.28	16.533	5.07	503.46	17.563	5.08	109.09	0.976	0.43	1.07	15.73
G290 - CR306	21.7	218	17.596	5.84	218.86	10.219	1.77	208.32	2.619	0.63	2.42	6.88
G290 - ER440	64.62	281.57	19.317	13.234	647.68	35.536	1.49	171.84	0.641	0.31	0.595	20.23

Table 4. Summarized chemical and physical data of glass/epoxy composites

Samples	Fiber mass fraction (Wf)	Fiber volume fraction (Vf (vol))	Density (ρ (g/cm <sup>3</sup> ))	ΔW% BASE	ΔW% ACID	(dW/dt) <sub>(28)</sub> BASE	(dW/dt) <sub>(28)</sub> ACID	Chemical Stability Index BASE	Chemical Stability Index ACID
G100 - CR306	62.54%	32.20%	1.626	14.56%	3.85%	-0.0059	-0.0024	0.13967	0.036062
G100 - ER440	60.10%	40.71%	2.188	5.97%	6.54%	-0.0038	-0.0038	0.055901	0.061559
G290 - CR306	65.70%	33.50%	1.844	7.89%	5.33%	-0.0077	0.0003	0.071247	0.053592
G290 - ER440	63.10%	43.30%	1.858	4.69%	1.67%	0.0015	-0.0003	0.048439	0.016401



In contrast, G290–ER440 and G100–CR306 displayed low wear rates ( $0.641$  and  $0.507 \times 10^{-5}$ , respectively) and minimal mass loss ( $0.595$  and  $0.412 \times 10^{-2}$ , respectively), highlighting their enhanced tribological stability. The G100–ER440 composite's wear and mass loss values fell between these two extremes, suggesting a moderate level of surface protection.

Regarding frictional behavior, the coefficient of friction (COF) was lowest for G290–ER440 (0.31), followed by G100–ER440 (0.43), while CR306-based composites exhibited notably higher COF values ( $\sim 0.63$ – $0.65$ ). A low COF in composites often correlates with the formation of a stable tribo-film or smoother sliding surfaces, reducing energy losses and material degradation during operational sliding contact.

From a mechanistic perspective, the enhanced tribological properties of ER440 composites are attributed to their superior crosslink density and surface hardness, which reduce asperity deformation and inhibit crack propagation under load. Conversely, the inferior tribological responses in G290–CR306 composites reflect deficiencies in fiber-matrix adhesion and surface integrity, which facilitate abrasive damage and debris formation.

For industrial protective coating applications demanding high abrasion resistance and minimal friction, ER440-based composites—especially G290–ER440—are the optimal choice. Their combined low wear, low COF, and high surface hardness translate into prolonged service life, reduced maintenance, and improved operational reliability in harsh sliding environments.

### 3.4.2. Quasi-Static Mechanical Properties

The tensile response of the glass fiber/epoxy composites exhibits clear variation across the different laminate configurations. The G290–ER440 laminate demonstrates superior tensile strength ( $\sim 281.6$  MPa) and a high Young's modulus ( $\sim 19.3$  GPa). Moderate tensile performance is observed for G100–ER440 and G290–CR306, with strengths in the range of 210–218 MPa and moduli of 16–17.6 GPa. The G100–CR306 laminate displays an anomalously high tensile strength ( $\sim 954$  MPa) and modulus ( $\sim 101$  GPa), which are inconsistent with the other results and likely indicate a measurement error, outlier specimen, or incorrect unit conversion; further verification is recommended.

In flexural testing, G290–ER440 exhibits the highest bending strength ( $\sim 648$  MPa) and modulus ( $\sim 35.5$  GPa), followed by G290–CR306 ( $\sim 219$  MPa, 10.2 GPa). The G100-based laminates show comparatively lower bending performance, though the anomalous tensile values for G100–CR306 complicate direct comparisons.

Interlaminar shear strength (ILSS) follows a similar trend: G290–ER440 shows the highest ILSS (20.23 MPa), G100–ER440 is moderate (15.73 MPa), while G290–CR306 and G100–CR306 exhibit significantly lower values (6.88 MPa and 3.84 MPa, respectively). The elevated flexural modulus and ILSS of G290–ER440, coupled with its high tensile modulus, suggest an efficiently consolidated laminate with optimal fiber packing, strong fiber–matrix adhesion, and sufficient fiber volume fraction ( $V_f \approx 43.3\%$ ). Enhanced  $V_f$  contributes to increased stiffness and improved load transfer along the fiber direction, in accordance with the rule-of-mixtures.

In contrast, the lower ILSS and bending properties observed in CR306-based systems, particularly G100–CR306, indicate weaker interfacial bonding or increased porosity, which adversely affects through-thickness strength and promotes delamination under flexural loading. Generally, G290 variants outperform G100 counterparts when paired with the same resin, reflecting their higher fiber mass fraction ( $W_f$ ) and the positive influence of reinforcement content on stiffness; however, excessive reinforcement without adequate interface or matrix toughness may compromise laminate toughness.

Considering structural resistance to bending and interlaminar shear—critical for panels subjected to impact and concentrated loads—G290–ER440 is the most suitable configuration. The anomalous tensile behavior of G100–CR306 should be verified before it is used to support performance claims.

### 3.4.3. Dynamic Toughness

The IZOD impact testing reveals that G290–CR306 exhibits the highest energy absorption ( $\sim 208.3$  kJ/m<sup>2</sup>), followed by G290–ER440 ( $\sim 171.8$  kJ/m<sup>2</sup>), G100–ER440 ( $\sim 109.1$  kJ/m<sup>2</sup>), and G100–CR306 ( $\sim 97.1$  kJ/m<sup>2</sup>). Elongation at break is highest for G290–ER440 ( $\sim 13.23\%$ ), moderate for G100–CR306 ( $\sim 11.55\%$ ), and lower for the remaining laminates ( $\sim 5$ – $5.8\%$ ).

The superior impact energy of G290–CR306 reflects enhanced toughness under dynamic loading. This behavior likely arises from a combination of a tougher matrix (CR306 providing higher energy dissipation), fiber architecture that facilitates controlled fiber pull-out, and interfacial mechanisms promoting crack energy dissipation. In contrast, ER440-based laminates, while exhibiting higher stiffness and hardness, show lower peak impact absorption in the G100 variant, yet G290–ER440 maintains reasonable toughness due to its elevated fiber volume fraction and favorable microstructural arrangement.

The observed trends highlight the typical trade-off between stiffness and dynamic toughness: CR306 laminates favor energy absorption, whereas ER440 laminates prioritize rigidity and resistance to deformation.



For applications where impact energy mitigation is critical, such as drop or shock scenarios, G290–CR306 offers the most advantageous performance. Conversely, when structural stiffness, abrasion resistance, and chemical durability are concurrently required, G290–ER440 provides an optimal balance between quasi-static mechanical properties and dynamic toughness.

### 3.4.4. Chemical Stability and Ageing Behavior

Mass change ( $\Delta W\%$ ) after 28 days of exposure reveals that G290–ER440 exhibits the lowest uptake in both alkaline ( $\sim 4.69\%$ ) and acidic ( $\sim 1.67\%$ ) solutions. For alkaline exposure, G100–ER440 and G290–CR306 show moderate mass changes (5.98% and 7.89%, respectively), while G100–CR306 displays the highest  $\Delta W\%$  ( $\sim 14.56\%$ ). In acidic conditions, mass uptake follows the order G100–CR306 ( $\sim 3.85\%$ ) < G290–CR306 ( $\sim 5.33\%$ ) < G100–ER440 ( $\sim 6.54\%$ ).

Chemical stability indices corroborate these trends: G290–ER440 has the lowest values in both environments (BASE  $\approx 0.048$ , ACID  $\approx 0.016$ ), indicating superior resistance, whereas G100–CR306 shows a notably high BASE index ( $\sim 0.140$ ), reflecting vulnerability to alkaline attack despite moderate acid performance. The superior chemical stability of G290–ER440 can be attributed to a denser, less permeable network and efficient fiber–matrix interface, consistent with its higher fiber volume fraction ( $V_f \approx 43.3\%$ ) and surface consolidation. Minimal  $\Delta W\%$  and low absolute  $dW/dt$  indicate limited fluid ingress and negligible matrix degradation over the 28-day exposure period.

In contrast, G100–CR306 demonstrates high alkali susceptibility, likely due to a less chemically stable resin network (presence of hydrolysable linkages), increased porosity or microcracking facilitating fluid penetration, or insufficient protection of glass fiber surfaces, which may promote silicate leaching under alkaline conditions. The observed differences between base and acid responses highlight the influence of matrix chemistry and interfacial interactions: epoxy networks generally exhibit better resistance to mild acids than to strong bases, though the specific resin formulation and curing agent significantly modulate this behavior.

For applications exposed to potentially aggressive chemical environments—including alkaline washdowns, industrial cleaning agents, or incidental acid/alkali splashes—G290–ER440 provides the most reliable performance, combining minimal mass uptake with the lowest chemical degradation indices.

### 3.4.5. Integrated Assessment of Glass Fiber/Epoxy Laminates for Industrial Protective Coatings

The overall evaluation of the four laminate configurations integrates quasi-static mechanical properties, dynamic toughness, and chemical stability to determine their suitability for industrial protective coatings and structural panels. The primary performance criteria for such applications include: (1) abrasion resistance and minimal surface wear, (2) flexural strength and interlaminar shear integrity under load, (3) chemical durability against acidic and alkaline environments, (4) acceptable impact energy absorption, and (5) manufacturability and consistency [24,8]. Weighting of these criteria emphasizes mechanical integrity, wear resistance, and chemical stability, reflecting typical industrial requirements.

#### ➤ Performance Summary

Glass/epoxy composite (G290–ER440) consistently demonstrates the most balanced performance across all evaluated metrics. It exhibits the highest surface hardness (Barcol), superior flexural strength and modulus ( $\sim 648$  MPa, 35.5 GPa), highest ILSS (20.23 MPa), minimal wear and coefficient of friction, and the lowest mass uptake in both acidic and alkaline media. Its fiber volume fraction ( $V_f \approx 43.3\%$ ) underpins its high stiffness and through-thickness strength. These characteristics collectively satisfy the primary criteria for protective industrial panels, providing an optimal combination of mechanical robustness, abrasion resistance, and chemical durability.

G100–ER440 composite shows moderate mechanical performance, reasonable ILSS ( $\sim 15.7$  MPa), and acceptable surface hardness, but its chemical stability is relatively lower under acidic conditions. This laminate is suitable as a secondary choice where lower stiffness is tolerable or when the G100 fabric geometry is required.

G290–CR306 composite stands out in dynamic toughness, exhibiting the highest IZOD impact energy ( $\sim 208.3$  kJ/m<sup>2</sup>), reflecting its capacity to dissipate energy under sudden loading. However, this advantage is offset by relatively poor wear resistance and higher mass uptake in alkaline environments, making it less suitable where abrasion or chemical exposure dominates. This configuration may be prioritized only when impact energy absorption is the overriding requirement, and surface or sacrificial coatings can mitigate other deficiencies.

G100–CR306 composite consistently ranks lowest in overall performance. It shows low hardness, poor ILSS ( $\sim 3.84$  MPa), elevated chemical susceptibility in alkaline media, and anomalous tensile data that require verification. Its mechanical and



chemical limitations indicate that redesign of the material system or process is necessary—potential actions include improved curing, reduction of voids, or modification of fiber sizing/coupling agents—before considering it for protective applications.

### ➤ Integrated Recommendation

Primary selection: G290–ER440 composite, due to its exceptional combination of abrasion resistance, flexural and interlaminar integrity, and chemical durability, aligning closely with industrial protective service conditions including mechanical wear, repeated loading, and exposure to cleaning agents or chemical spills.

Secondary selection: G290–CR306 composite, but only in applications where maximum impact energy absorption is critical and abrasion/chemical exposure can be mitigated through surface treatments.

### 3.5. Comparison and concise evaluation

The mechanical results obtained in this work show a performance level that aligns closely with, and in several aspects surpasses, those reported in recent glass-fiber/epoxy studies. For example, the tensile strengths measured for three of the laminates in this study (approximately 210–282 MPa) fall within the upper range of values reported by Çeçen et al. (2008) and Nsengiyumva et al. (2023) for optimized GFRP systems, where values between 150 and 300 MPa are commonly achieved [13, 25]. Similarly, the measured Young's modulus of 16–19 GPa agree well with the ranges documented by Navaneeth et al. (2023) and Ghafel et al. (2023) for woven E-glass/epoxy laminates [9,26]. Even the notably high tensile performance of sample G100-CR306 ( $\approx 954$  MPa,  $\approx 101$  GPa modulus), although exceeding classical GFRP limits, shows similarity to the elevated responses reported in hybrid carbon–glass configurations by Wang et al. (2025) and Tarpani et al. (2006), indicating that the reinforcement architecture in this work is capable of reaching hybrid-grade performance when the stacking sequence is favorable [24,27].

Environmental durability and functional performance follow the same encouraging trend. The observed mass changes under alkaline and acidic immersion ( $\Delta W\%$  up to 14.6% in base and 6.5% in acid) correspond well to the degradation behavior described in the chemical-aging studies of Uthaman et al. (2020) and Li et al. (2025), who reported similar diffusion-driven weight increases and correlated strength reductions in epoxy composites [28,29]. Furthermore, the impact energies recorded here (97–208 kJ/m<sup>2</sup>) and the wear-rate levels in the order of  $10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/(N·m) are consistent with the tribological and impact performance ranges reported by Sharma et al. (2019) and Birléanu et al. (2025) for engineered GFRP used in protective or design-oriented structures [22,30]. Taken together, these comparisons show that the composites developed in this study not only fall within the performance spectrum of modern GFRP materials but also achieve desirable levels of strength, stability, and durability suitable for industrial design coatings and protective surface applications, where reliability and environmental resistance are essential.

## IV. CONCLUSION

The comprehensive evaluation of mechanical, tribological, and chemical resistance properties demonstrated that the performance of glass fiber/epoxy laminates is strongly governed by the synergy between fiber areal density, resin chemistry, and processing route. Increasing the reinforcement areal weight from 100 g/m<sup>2</sup> to 290 g/m<sup>2</sup> consistently enhanced stiffness, flexural response, and interlaminar shear strength, reflecting more efficient load transfer at elevated fiber volume fractions. Likewise, the thermally cured ER440 epoxy system exhibited superior crosslink density, surface hardness, wear resistance, and chemical stability compared to the vacuum-cured CR306 system, confirming the decisive role of resin network architecture in governing long-term durability. Collectively, the multi-domain data indicate that engineered optimization of fiber–matrix interactions, stacking design, and curing conditions is essential for achieving multifunctional performance in protective composite architectures.

Among all investigated configurations, the G290–ER440 laminate demonstrated the most balanced and superior functional profile. This system achieved the highest flexural strength ( $\approx 648$  MPa), the maximum flexural modulus ( $\approx 35.5$  GPa), the greatest interlaminar shear strength ( $\approx 20.23$  MPa), and one of the lowest wear rates ( $0.641 \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/(N·m)), along with the lowest chemical degradation indices under both acidic and alkaline exposure. The reinforced architecture, coupled with the dense ER440 polymer network, created a laminate with high resistance to abrasion, chemical ingress, and load-induced delamination. These multifunctional attributes make G290–ER440 the most technically suitable candidate for industrial protective coatings and structural surface layers requiring simultaneous mechanical robustness, abrasion tolerance, and environmental stability. Therefore, the findings provide a reliable material selection framework and demonstrate that high-density E-glass reinforcement combined with a high-performance epoxy matrix can deliver next-generation protective composite systems for demanding industrial environments.



## ACKNOWLEDGMENT

The authors gratefully acknowledge the support of Eng. Armin Alimohammadi (Islamic Azad University, Science and Research Branch), Eng. Rezaei and Eng. Hosseini (Iran Polymer and Petrochemical Institute), and Eng. Jabari (Materials and Energy Research Center) for their valuable assistance throughout this work.

## REFERENCES

- [1]. S. Mahboubzadeh, A. Sadeq, Z. Arzaqi, O. Ashkani, and M. Samadoghli, "Advancements in fiber-reinforced polymer (FRP) composites: an extensive review," *Discover Materials*, vol. 4, no. 1, Jun. 2024, doi: 10.1007/s43939-024-00091-9.
- [2]. J. J. Fekiač et al., "Comprehensive Review: Optimization of Epoxy Composites, Mechanical Properties, & Technological Trends," *Polymers*, vol. 17, no. 3, p. 271, Jan. 2025, doi: 10.3390/polym17030271.
- [3]. P. I. Dolez, S. Marsha, and R. H. McQueen, "Fibers and Textiles for Personal Protective Equipment: Review of recent progress and perspectives on future developments," *Textiles*, vol. 2, no. 2, pp. 349–381, Jun. 2022, doi: 10.3390/textiles2020020.
- [4]. M. A. Karim, M. Z. Abdullah, A. F. Deifalla, M. Azab, and A. Waqar, "An assessment of the processing parameters and application of fibre-reinforced polymers (FRPs) in the petroleum and natural gas industries: A review," *Results in Engineering*, vol. 18, p. 101091, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.rineng.2023.101091.
- [5]. W. Alhazmi et al., "Mechanical and tribological behavior of functionally graded unidirectional glass Fiber-Reinforced epoxy composites," *Polymers*, vol. 14, no. 10, p. 2057, May 2022, doi: 10.3390/polym14102057.
- [6]. S. Simões, "High-Performance advanced composites in multifunctional material design: state of the art, challenges, and future directions," *Materials*, vol. 17, no. 23, p. 5997, Dec. 2024, doi: 10.3390/ma17235997.
- [7]. F. Taheri and J. R. J. G. Llanos, "Comparative Performance of Kevlar, Glass and Basalt Epoxy- and Elixir-Based Composites under Static-, Low- and High-Velocity Loading Scenarios—Introduction to an Effective Recyclable and Eco-Friendly Composite," *Polymers*, vol. 16, no. 11, p. 1494, May 2024, doi: 10.3390/polym16111494.
- [8]. Z. P. Chow, Z. Ahmad, and K. J. Wong, "Experimental study on the mechanical properties of glass fiber reinforced epoxy at elevated temperature," *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, vol. 16, no. 3, pp. 7108–7120, Oct. 2019, doi: 10.15282/ijame.16.3.2019.19.0531.
- [9]. N. S. A. Ghafel, N. N. S. M. Namer, and N. A. J. H. Ali, "Mechanical properties of multi-layer woven E-Glass/Epoxy in variable Fiber-Mat directions," *Journal of Techniques*, vol. 5, no. 2, pp. 52–60, Jun. 2023, doi: 10.51173/jt.v5i2.1176.
- [10]. A. A. Rajhi, "Mechanical characterization of hybrid Nano-Filled Glass/Epoxy composites," *Polymers*, vol. 14, no. 22, p. 4852, Nov. 2022, doi: 10.3390/polym14224852.
- [11]. Z. Lan, J. Deng, Z. Xu, Z. Ye, and Y. Nie, "Study of Heat Treatment Effect on Mechanical Properties of Epoxy Resin Reinforced with Fiber Glass," *Polymers*, vol. 15, no. 12, p. 2734, Jun. 2023, doi: 10.3390/polym15122734.
- [12]. J. J. Fekiač et al., "Comprehensive Review: Optimization of Epoxy Composites, Mechanical Properties, & Technological Trends," *Polymers*, vol. 17, no. 3, p. 271, Jan. 2025, doi: 10.3390/polym17030271.
- [13]. V. Çeçen, M. Sarikanat, H. Yildiz, and I. H. Tavman, "Comparison of mechanical properties of epoxy composites reinforced with stitched glass and carbon fabrics: Characterization of mechanical anisotropy in composites and investigation on the interaction between fiber and epoxy matrix," *Polymer Composites*, vol. 29, no. 8, pp. 840–853, Feb. 2008, doi: 10.1002/pc.20458.
- [14]. M. Zhang and J. P. Matinlinna, "E-Glass fiber reinforced composites in dental applications," *Silicon*, vol. 4, no. 1, pp. 73–78, Mar. 2011, doi: 10.1007/s12633-011-9075-x.
- [15]. F. R. Jones, "A review of interphase formation and design in Fibre-Reinforced Composites," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 24, no. 1, pp. 171–202, Jan. 2010, doi: 10.1163/016942409x12579497420609.
- [16]. L. Ciprian, P. Radu, and E. Ioana, "The effects of fibre volume fraction on a Glass-Epoxy composite material," *INCAS BULLETIN*, vol. 7, no. 3, pp. 113–119, Sep. 2015, doi: 10.13111/2066-8201.2015.7.3.10.
- [17]. T. J. Aspinall, E. L. Erskine, D. C. Taylor, and R. M. Hadden, "Effect of fibre orientation and thermal exposure on the post-fire mechanical behaviour of carbon fibre reinforced polymer material," *Fire and Materials*, vol. 48, no. 1, pp. 16–38, May 2023, doi: 10.1002/fam.3163.
- [18]. M. Albayrak, A. M. Asan, M. O. Kaman, and İ. Bozkurt, "Experimental and numerical determination of interlayer shear strength of glass fiber-reinforced epoxy composites," *Journal of Structural Engineering & Applied Mechanics*, vol. 5, no. 4, Dec. 2022, doi: 10.31462/jseam.2022.04289299.
- [19]. P. R. Lakshmi, P. A. Devi, P. R. Reddy, K. Yamuna, and Y. Bharathi, "Estimation of interlaminar shear strength in glass epoxy composites by experimental and finite element method," *Journal of Physics Conference Series*, vol. 1240, no. 1, p. 012027, Jul. 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1240/1/012027.
- [20]. J. S. Patel, V. M. Boddu, M. W. Brenner, and A. Kumar, "Effect of fabric structure and polymer matrix on flexural strength, interlaminar shear stress, and energy dissipation of glass fiber-reinforced polymer composites," *Textile Research Journal*, vol. 86, no. 2, pp. 127–137, May 2015, doi: 10.1177/0040517515586165.
- [21]. A. C. Garg and Y.-W. Mai, "Failure mechanisms in toughened epoxy resins—A review," *Composites Science and Technology*, vol. 31, no. 3, pp. 179–223, Jan. 1988, doi: 10.1016/0266-3538(88)90009-7.



- [22]. A. P. Sharma, S. H. Khan, and R. Velmurugan, "Effect of through thickness separation of fiber orientation on low velocity impact response of thin composite laminates," *Heliyon*, vol. 5, no. 10, p. e02706, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02706.
- [23]. K. Pranathi, S. M. A. Ayub, and C. Paul, "Composite Laminates with Epoxy Resin and E-Glass Fibers: Analysis of Mechanical Properties," *Journal of Physics Conference Series*, vol. 2837, no. 1, p. 012008, Oct. 2024, doi: 10.1088/1742-6596/2837/1/012008.
- [24]. J. R. Tarpani, M. T. Milan, D. Spinelli, and W. W. Bose, "Mechanical performance of carbon-epoxy laminates. Part I: quasi-static and impact bending properties," *Materials Research*, vol. 9, no. 2, pp. 115–120, Jun. 2006, doi: 10.1590/s1516-14392006000200002.
- [25]. W. Nsengiyumva et al., "Toward tailoring the mechanical and dielectric properties of short glass fiber-reinforced epoxy composites," *Polymer Composites*, vol. 45, no. 1, pp. 535–554, Oct. 2023, doi: 10.1002/pc.27796.
- [26]. I. M. Navaneeth, S. Poojary, A. Chandrashekar, A. Razak, N. Hasan, and A. I. Almohana, "Damped Free vibration analysis of woven Glass Fiber-Reinforced epoxy Composite laminates," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2022, pp. 1–13, Jul. 2022, doi: 10.1155/2022/6980996.
- [27]. H. Wang, J. Guo, and Z. Liu, "Tensile properties and failure of hybrid fiber reinforced polymer composite laminate with different fiber types, hybrid ratios, and stacking sequences," *Polymer Composites*, vol. 46, no. 10, pp. 9348–9364, Jan. 2025, doi: 10.1002/pc.29561.
- [28]. L. Li, J. Wang, and T. Peng, "The influence of pH environments on the Long-Term Durability of COIR Fiber-Reinforced Epoxy Resin composites," *Sustainability*, vol. 17, no. 1, p. 364, Jan. 2025, doi: 10.3390/su17010364.
- [29]. A. Uthaman, G. Xian, S. Thomas, Y. Wang, Q. Zheng, and X. Liu, "Durability of an Epoxy Resin and Its Carbon Fiber- Reinforced Polymer Composite upon Immersion in Water, Acidic, and Alkaline Solutions," *Polymers*, vol. 12, no. 3, p. 614, Mar. 2020, doi: 10.3390/polym12030614.
- [30]. C. Birleanu, R. Udriou, M. Cioaza, M. Pustan, B. Paul, and C. Vilau, "The effect of fiber weight fraction on tribological behavior for glass fiber reinforced polymer," *Polymers*, vol. 17, no. 6, p. 720, Mar. 2025, doi: 10.3390/polym17060720.

## بهبود خواص مکانیکی آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca به کمک فرآیند همگن‌سازی

شقایق خوشدل<sup>۱</sup>، حامد میرزاده<sup>۲\*</sup>، مهدی ملکان<sup>۲</sup> و مسعود امامی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> - دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

<sup>۲</sup> - عضو هیات علمی، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

\* نویسنده‌ی مسئول. پست الکترونیکی: [hmirezadeh@ut.ac.ir](mailto:hmirezadeh@ut.ac.ir)

### چکیده

تاثیر همگن‌سازی بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ ریختگی Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca بررسی شد. برای آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca در حالت ریختگی، اندازه دانه برابر با ۷۷ میکرومتر به دست آمد که پس از همگن‌سازی به حدود ۸۲/۳ میکرومتر رشد کرد. با وجود رشد دانه و افزایش میانگین اندازه دانه، سختی نمونه‌های ریختگی و همگن شده به ترتیب ۴۶/۷ و ۶۳/۴ به دست آمد که این افزایش سختی، ناشی از اثر موثرتر محلول جامد روی در زمینه α-Mg می‌باشد که توسط آنالیز عنصری تایید شد. آزمون کشش نشان داد که افزایش روی در زمینه، با وجود درشت‌تر بودن اندازه دانه ها، منجر به بهبود خواص مکانیکی آلیاژ پس از عملیات همگن‌سازی شد به شکلی که درصد ازدیاد طول تقریباً دو برابر شد و همچنین تنش تسلیم و استحکام کششی نهایی هم به میزان جزئی افزایش یافتند. لذا این پژوهش نشان داد که عملیات همگن‌سازی برای بهبود شکل‌پذیری آلیاژهای Mg-Zn بسیار مؤثر می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** آلیاژهای منیزیم-روی، عملیات حرارتی همگن‌سازی، سخت‌شوندگی محلول جامد، خواص مکانیکی

### ۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، نیاز روزافزون صنایع به مواد سبک با استحکام بالا، پژوهشگران را به سمت توسعه و بهبود آلیاژهای منیزیم سوق داده است [1-3]. این آلیاژها به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا، چگالی پایین و ویژگی‌هایی نظیر قابلیت جذب ارتعاش، هدایت حرارتی و الکتریکی مناسب، زیست‌سازگاری، ماشین‌کاری مطلوب و مقاومت ویژه، از جمله امیدبخش‌ترین گزینه‌ها برای کاهش وزن قطعات مهندسی محسوب می‌شوند [4-6]. ترکیب این ویژگی‌ها سبب شده است که آلیاژهای منیزیم، برخلاف منیزیم خالص، در صنایع مختلفی همچون خودروسازی، تجهیزات زیست‌پزشکی و الکترونیک مورد استفاده قرار گیرند [7,8]. با این حال، محدودیت‌های ذاتی منیزیم و آلیاژهای آن همچون استحکام پایین، شکل‌پذیری محدود ناشی از ساختار بلوری فشرده شش‌گوش (HCP) و مقاومت ناکافی در برابر خزش و خوردگی، استفاده گسترده از این آلیاژها را با چالش روبه‌رو کرده است [9,10]. در نتیجه، تلاش‌های تحقیقاتی گسترده‌ای برای بهبود خواص مکانیکی و افزایش قابلیت شکل‌پذیری این آلیاژها صورت گرفته است. روش‌هایی نظیر آلیاژسازی [11,12]، تغییر شکل گرم [13,14]، تقویت با ذرات [15,16]، فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید (SPD) [17,18] و عملیات حرارتی همگن‌سازی [19,20] از جمله رویکردهای مؤثر در این زمینه هستند.

در میان این روش‌ها، آلیاژسازی نقش کلیدی در بهبود خواص جامع آلیاژهای منیزیم ایفا می‌کند. افزودن عناصری مانند روی (Zn) باعث استحکام محلولی، اصلاح دانه‌ها و تشکیل فازهای بین‌فازی پایدار می‌شود که می‌تواند به افزایش استحکام و چقرمگی منجر گردد [21-24]. آلیاژهای سری ZK [25,26]، ZA [27] و AZ [28] نمونه‌هایی از سیستم‌های متداول آلیاژی بر پایه منیزیم-روی هستند. علاوه بر روی، افزودن مقادیر اندک از استرانسیم (Sr) و کلسیم (Ca) در محدوده‌های ریز آلیاژی نیز اثرات چشمگیری بر ریزساختار و خواص مکانیکی دارد. مطالعات نشان داده‌اند که حضور مقادیر کمتر از ۱ درصد وزنی استرانسیم موجب اصلاح دانه‌ها و تغییر مورفولوژی ترکیبات مرزدانه‌ای می‌شود و در نتیجه استحکام و چقرمگی آلیاژ به صورت هم‌زمان بهبود می‌یابد [29,30]. از سوی دیگر، افزودن کلسیم نیز در مقادیر کمتر از ۱ درصد وزنی، باعث افزایش قابل ملاحظه‌ی

استحکام و سختی می‌گردد [31,32]. بنابراین، افزودن هم‌زمان استرانسیم و کلسیم می‌تواند اثر هم‌افزایی داشته باشد و منجر به بهبود چشمگیر خواص مکانیکی شود [33]. از سوی دیگر، عملیات حرارتی همگن‌سازی به‌عنوان یکی از مؤثرترین فرآیندها برای بهبود یکنواختی ترکیب شیمیایی، کاهش فازهای ثانویه، و اصلاح ریزساختار شناخته می‌شود [34,35]. وانگ و همکاران [34] نشان دادند که همگن‌سازی آلیاژ Mg-Al-Zn در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت، روشی کارآمد برای پیشگیری از ایجاد ترک به شمار می‌آید. به‌علاوه، صادق و همکاران [21] و ژائو و همکاران [35] اعلام کردند که عملیات همگن‌سازی در دماهای بالا می‌تواند باعث کاهش فاز  $\beta$  در آلیاژ AZ91 و در نتیجه افزایش استحکام و شکل‌پذیری گردد. علاوه بر این، یانگ و همکاران [23] تأیید کردند که همگن‌سازی در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۸ ساعت، می‌تواند منجر به کاهش فازهای ثانویه و حفظ اندازه دانه‌های ریز شود. در پژوهشی دیگر، قربانی و همکاران [36] روند همگن‌سازی دو مرحله‌ای را در دماهای ۳۱۵ درجه سانتی‌گراد و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای آلیاژهای Mg-Zn معرفی کردند که به کاهش مقدار فاز یوتکتیکی  $Mg_7Zn_3$  منجر شد و آلیاژ بهبود ۱۱۲ درصدی در استحکام کششی نهایی (UTS) و ۶۱۵ درصدی در ازدیاد طول کلی نسبت به وضعیت ریختگی اولیه نشان داد. این نتایج نشان‌دهنده تأثیر قابل توجه عملیات همگن‌سازی بر بهبود ویژگی‌های مکانیکی آلیاژهای Mg-Zn است؛ موضوعی که به مطالعه دقیق‌تری درباره آلیاژهای جدید این سیستم نیاز دارد.

با وجود این، بخش عمده‌ای از پژوهش‌های موجود بر آلیاژهای کارشده یا کاربردهای زیست‌پزشکی متمرکز بوده و بررسی جامع اثر هم‌افزایی استرانسیم و کلسیم در آلیاژهای ریختگی Mg-Zn کمتر مورد توجه قرار گرفته است. به‌ویژه، سیستم آلیاژی Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca که در آن مجموع نسبت استرانسیم و کلسیم برابر با یک است، هنوز به طور کامل بررسی نشده است. این ترکیب می‌تواند رفتار متفاوتی از نظر تشکیل فازهای بین‌فلزی، تحول ریزساختار و خواص مکانیکی از خود نشان دهد. در پژوهش حاضر، با هدف توسعه آلیاژهای سبک با کارایی بالا، تأثیر عملیات حرارتی همگن‌سازی در دماهای بالا بر ریزساختار، سختی و خواص کششی آلیاژ ریختگی Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca بررسی شده است تا نقش هم‌افزایی عناصر استرانسیم و کلسیم در بهبود عملکرد مکانیکی این آلیاژها روشن گردد.

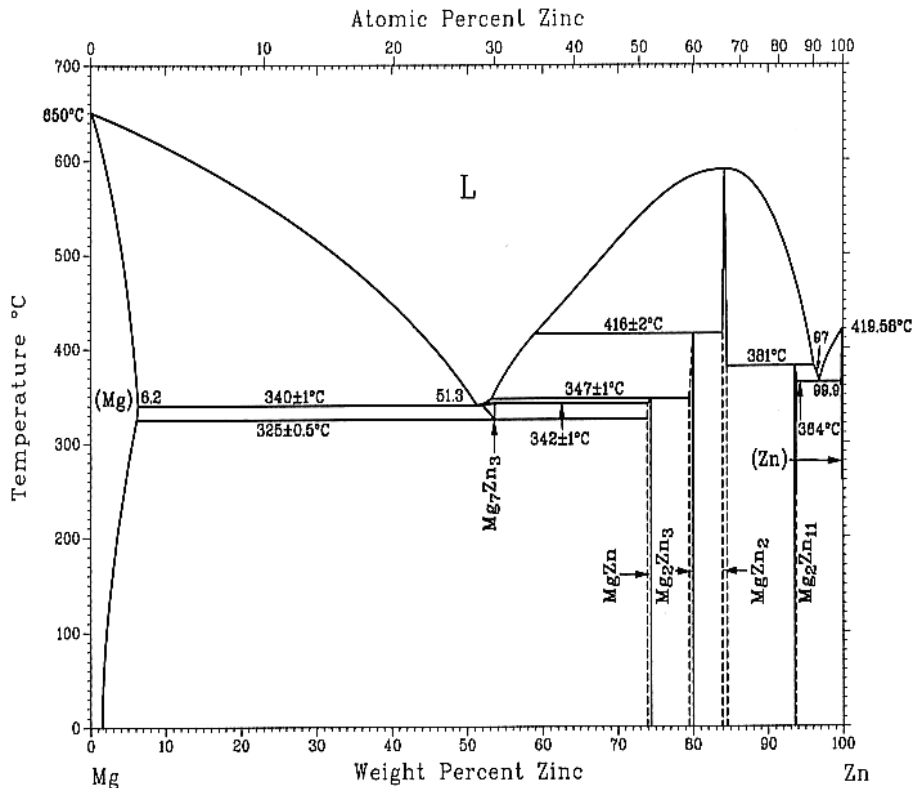
## ۲- روش پژوهش

### ۲-۱- مواد اولیه و روش ساخت

آلیاژ ریختگی با ترکیب اسمی Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca و با بهره‌گیری از کوره القایی با فرکانس بالا تولید شد. عملیات ذوب در بوت‌های گرافیتی صورت گرفت و در این فرآیند، شمش‌های خالص منیزیم و روی به همراه آمیزان‌های Mg-30Ca و Mg-13Sr به مذاب اضافه شدند. ترکیب شیمیایی آلیاژهای مستر با استفاده از آنالیز فلورسانس پرتو ایکس (XRF) بررسی شد و نتایج حاکی از آن بود که درصد وزنی کلسیم و استرانسیم به ترتیب حدود ۲۹/۸۳ و ۱۳/۱۰ درصد بود، درحالی‌که مقدار ناخالصی‌ها به طور قابل توجهی کم بود. برای جلوگیری از اکسیداسیون منیزیم و ممانعت از آلودگی محیطی در فرآیند ذوب، از گاز محافظی که شامل ۹۵٪ آرگون و ۵٪  $SF_6$  بود، بهره گرفته شد. مذاب پس از رسیدن به دمای ۷۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت حدود ۵ دقیقه در همان دما نگه داشته شد تا ترکیب شیمیایی به طور کامل یکنواخت شود. پس از جدا کردن سرباره از سطح، فلز ذوب شده در دمای مشابه در قالب فلزی استوانه‌ای شکل با سرعت سرمایش بالا و اندازه تقریبی قطر خارجی ۴۰ میلی‌متر و قطر داخلی ۳۴ میلی‌متر ریخته شد.

جهت حذف جدایش‌های شیمیایی و انحلال فاز بین‌فلزی  $Mg_7Zn_3$ ، فرآیند همگن‌سازی در دو مرحله به اجرا درآمد. این روند بر اساس روش بهینه شده‌ای که توسط قربانی و همکاران [36] برای آلیاژهای سیستم Mg-Zn ارائه شده، بر اساس دی‌گرام فازی شکل ۱ طراحی شده است. در مرحله اول، نمونه‌ها به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۳۱۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند

و سپس، مرحله‌ی دوم با نگهداری به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفت. انتخاب دمای اولیه که کمی کمتر از دمای یوتکتیک (۳۲۵ درجه سانتی‌گراد) است، به‌منظور کمک به انحلال جزئی فازهای یوتکتیکی و جلوگیری از ذوب موضعی یا آسیب به ریزساختار انجام شد.



شکل ۱- دیاگرام فازی Mg-Zn [37].

## ۲-۲- تحلیل ریزساختاری و فازی

برای آماده‌سازی نمونه‌ها جهت بررسی‌های ریزساختاری، ابتدا عملیات پرداخت مکانیکی تا دستیابی به سطحی صاف و صیقلی انجام شد. در ادامه، نمونه‌ها به‌منظور آشکارسازی مرزدانه‌ها با محلول اچ استیک پیکرال آماده شدند. این محلول از ترکیب ۴/۲ گرم اسید پیکریک، ۷۰ میلی‌لیتر اتانول، ۱۰ میلی‌لیتر اسید استیک و ۱۰ میلی‌لیتر آب تهیه گردید. پس از آماده‌سازی، ساختارهای میکروسکوپی توسط میکروسکوپ نوری Olympus Vanox و میکروسکوپ الکترونی روبشی MIRA 3 (SEM) LMU TESCAN مورد بررسی قرار گرفتند. برای محاسبه‌ی اندازه‌ی دانه‌ها از نرم‌افزار ImageTool و روش استاندارد تقاطعی مطابق با ASTM E112 استفاده شد. همچنین، با تحلیل مجموعه‌ای از تصاویر حاصل از میکروسکوپ نوری و الکترونی، نسبت حجمی فازهای ثانویه تعیین گردید. جهت شناسایی ترکیب شیمیایی و فازهای موجود، به ترتیب از طیفسنجی پراکندگی انرژی (EDS) و دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل PHILIPS با منبع تابش Cu-Kα استفاده شد.

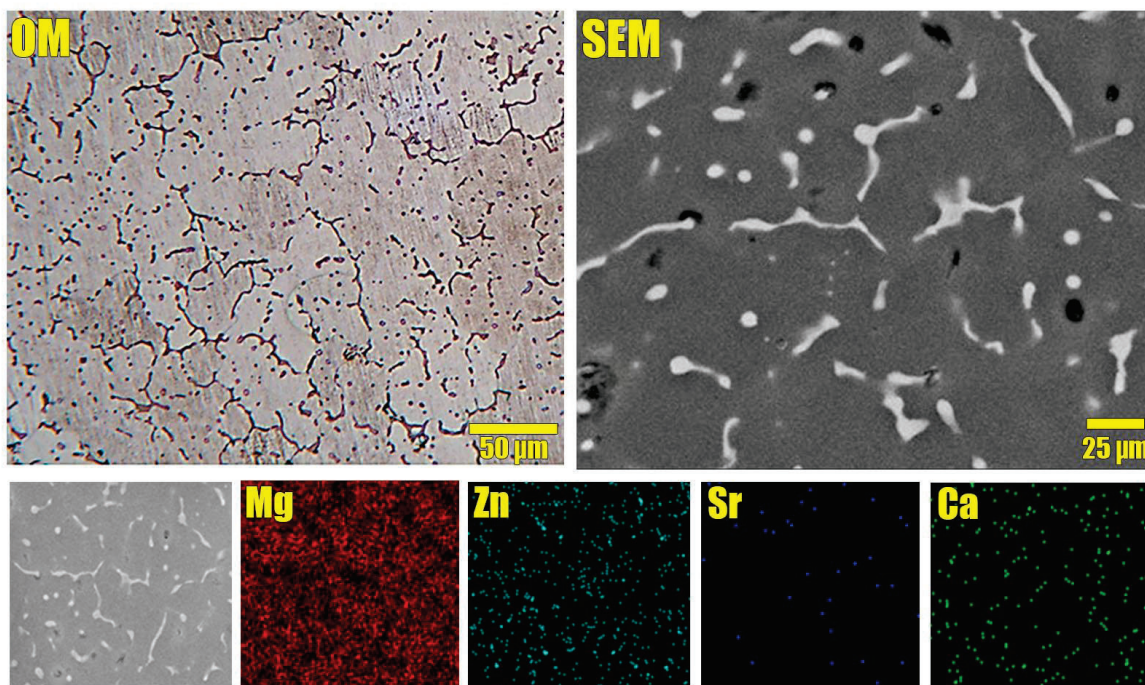
## ۲-۳- ارزیابی خواص مکانیکی

آزمون کشش تک‌محوره در دمای محیط با نرخ کرنش ۰/۱ میلی‌متر بر دقیقه جهت بررسی رفتار مکانیکی نمونه‌ها انجام گرفت. قطعات مورد آزمایش طبق الزامات استاندارد ASTM E8 و در ابعاد کوچک شامل ناحیه‌ی گیج به طول ۱۶/۲ میلی‌متر و قطر ۴ میلی‌متر ساخته شدند. به منظور اطمینان از صحت و تکرارپذیری نتایج، هر آزمون سه نوبت تکرار شد. همچنین، سختی نمونه‌ها با روش ویکرز تحت بار ۲ کیلوگرم نیرو اندازه‌گیری گردید.

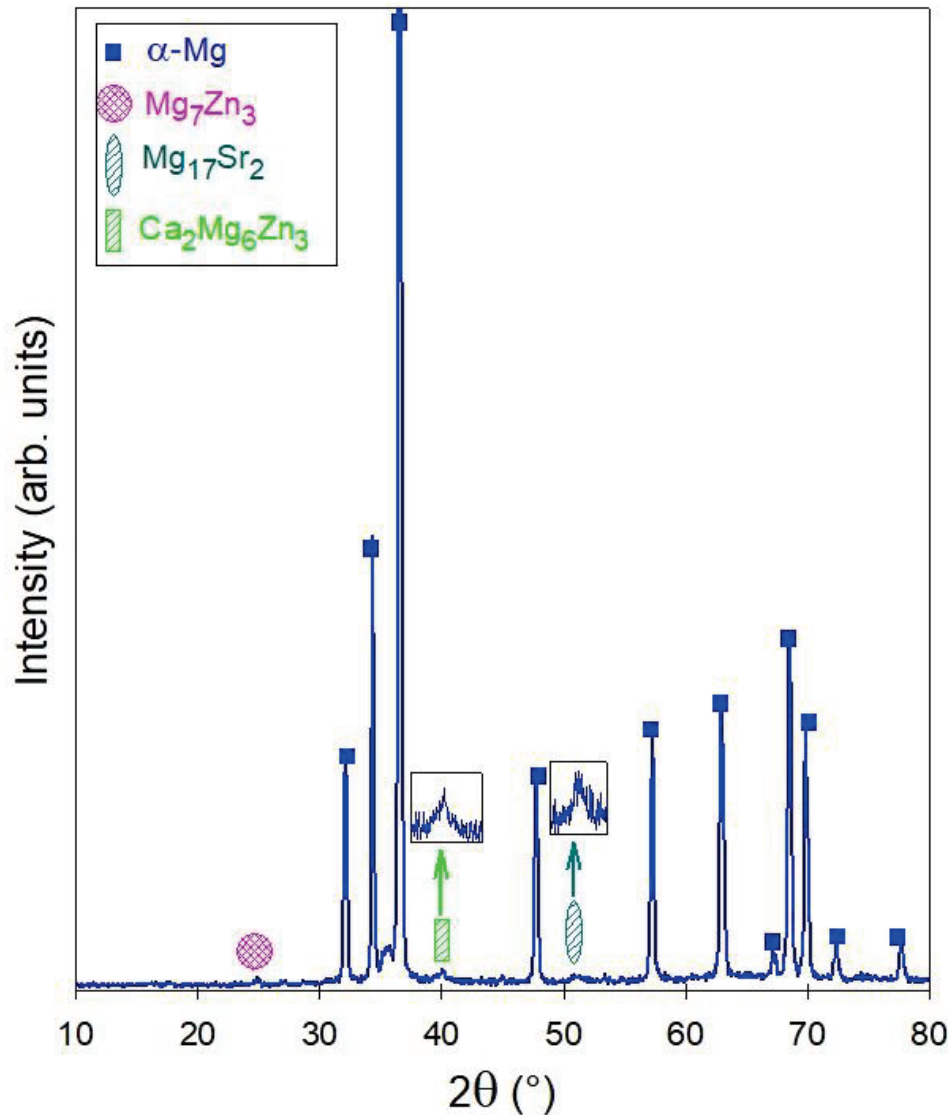
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تحولات ریزساختاری و فازی ناشی از همگن سازی

تصویر میکروسکوپ نوری به همراه تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نقشه پراکندگی عنصری از آلیاژ ریختگی Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca در شکل ۲ نشان داده شده است. آلیاژ ریختگی دارای اندازه‌ی میانگین دانه حدود ۷۷ میکرومتر است. در مورد فازهای موجود در ریزساختار، الگوی پراش پرتو ایکس مطابق با شکل ۳ نشان داد این آلیاژ شامل فازهای  $\alpha$ -Mg،  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  و  $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ ،  $\text{Mg}_7\text{Zn}_3$  است که با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شده در شکل ۲، کسر حجمی فازهای ثانویه برابر با ۷/۷ درصد به دست آمد.

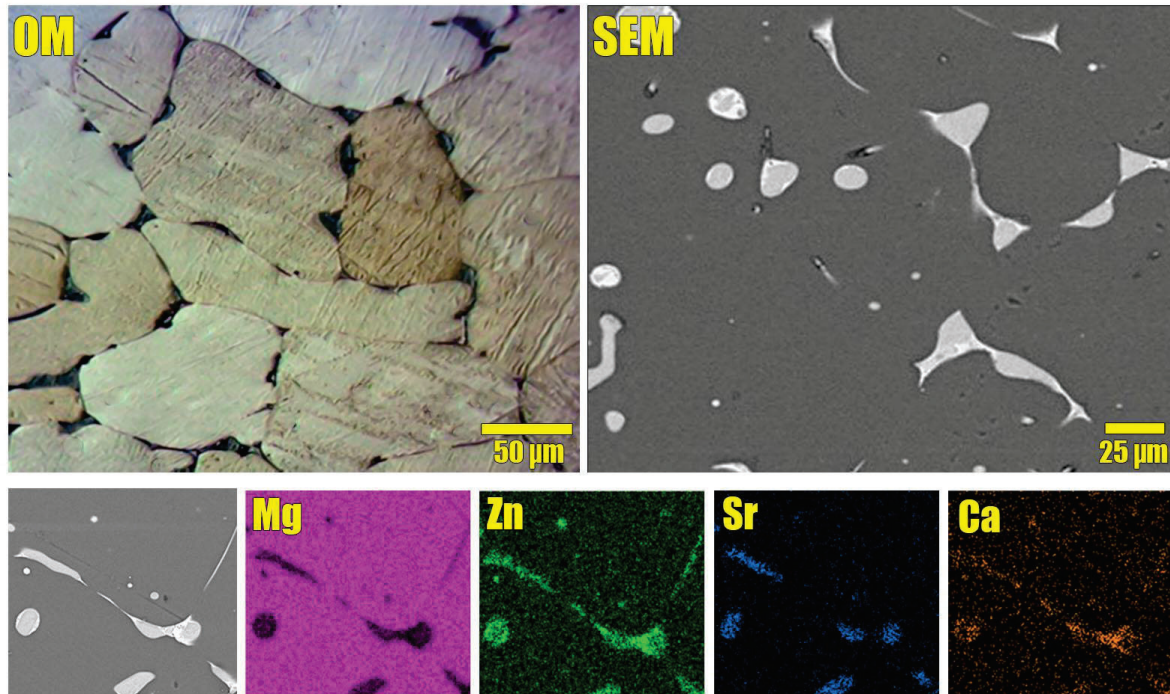


شکل ۲- تصاویر نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی و نقشه پراکندگی عنصری آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca در حالت ریختگی.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca

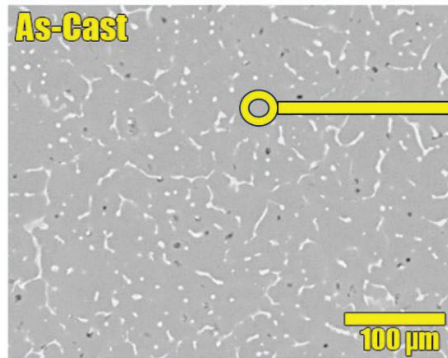
پس از انجام عملیات همگن‌سازی در دو مرحله‌ی ۲۰ ساعت در دمای ۳۱۵ درجه سانتی‌گراد و سپس ۱۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، تصویر میکروسکوپ نوری به همراه تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نقشه پراکندگی عنصری آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که اندازه‌ی میانگین دانه بعد از همگن‌سازی ۸۲/۳ میکرومتر است که رشد دانه تقریباً ۶/۸ درصدی نسبت به حالت ریختگی را نشان می‌دهد. با این حال، بعد از عملیات همگن‌سازی، همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، کسر حجمی فازهای ثانویه کاهش یافته است و به حدود ۵/۳۵ درصد رسیده است. به عبارت دیگر، با توجه به آلیاژ ریختگی Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca و با استناد به نمودار فازی در شکل ۱ و همچنین بحث‌های پیشین درباره هدف عملیات همگن‌سازی، می‌توان نتیجه گرفت که فاز  $Mg_7Zn_3$  در زمینه حل شده و این امر منجر به کاهش مقدار فازهای ثانویه گردیده است.



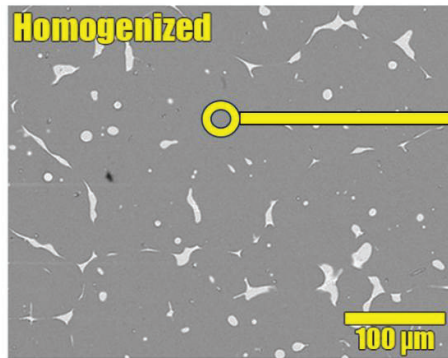
شکل ۴- تصاویر نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی و نقشه پراکندگی عنصری آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca در حالت همگن شده.

به‌منظور روشن‌تر شدن این موضوع، شکل ۵ تحلیل نقطه‌ای EDS از زمینه  $\alpha$ -Mg در آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca در حالت ریختگی و همگن شده را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که میزان روی در زمینه  $\alpha$ -Mg در حالت ریختگی برابر با ۰/۲۱ درصد اتمی (یا ۰/۵۶ درصد وزنی) است. بعد از همگن‌سازی درصد روی زمینه  $\alpha$ -Mg به حدود ۱/۵۵ درصد اتمی (یا ۴/۰۶ درصد وزنی) می‌رسد، که با ۵ درصد وزنی روی در کل آلیاژ تطابق قابل قبولی دارد.

جهت نمایش بهتر، درصد روی در زمینه  $\alpha$ -Mg آلیاژ ریختگی و همگن شده به‌صورت مقایسه‌ای در شکل ۶ نشان داده شده است. مقدار روی زمینه  $\alpha$ -Mg در آلیاژ همگن شده به طور قابل توجهی بیشتر از میزان روی در زمینه  $\alpha$ -Mg آلیاژ ریختگی می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که عملیات همگن‌سازی موجب افزایش محسوس غلظت روی در زمینه شده و این امر تأییدی است بر انحلال فاز  $Mg_7Zn_3$  که اتم‌های روی را در زمینه آزاد می‌کند. قربانی و همکاران [36] نیز گزارش کرده‌اند که عملیات همگن‌سازی باعث انحلال فاز  $Mg_7Zn_3$  و در نتیجه افزایش میزان روی در زمینه می‌شود.

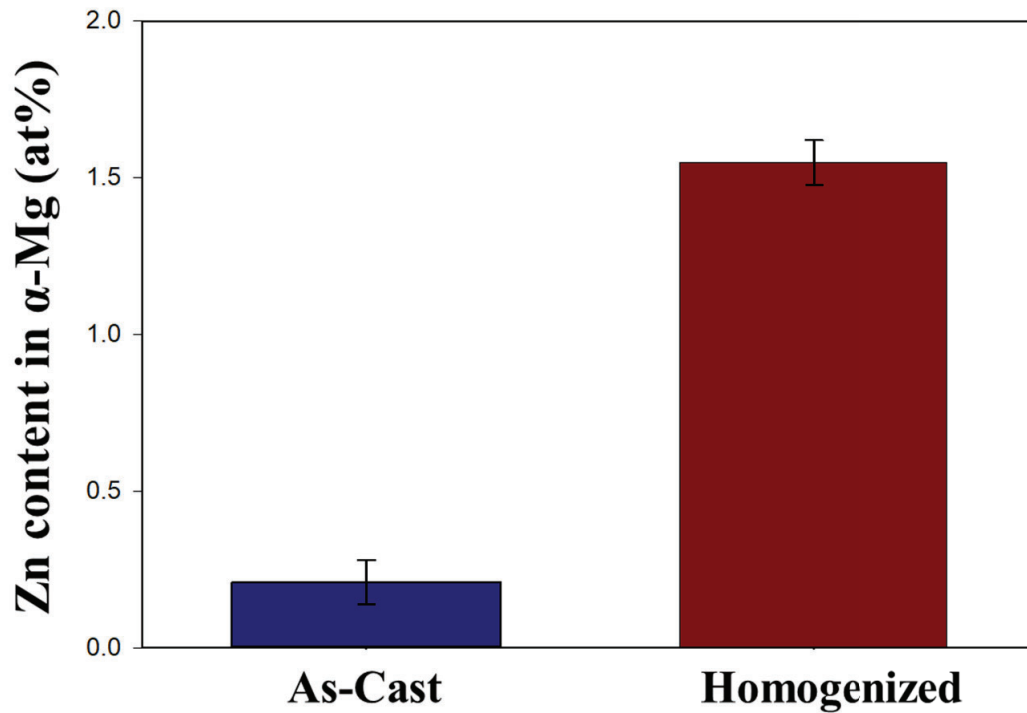


Element	Line Type	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
Mg	K series	97.62	7.42	99.22
Ca	K series	0.15	0.13	0.09
Zn	L series	0.56	0.28	0.21
Sr	L series	1.67	1.25	0.47
Total:		100.00		100.00



Element	Line Type	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
Mg	K series	95.82	0.19	98.39
Ca	K series	0.09	0.06	0.05
Zn	L series	4.06	0.14	1.55
Sr	L series	0.03	0.12	0.01
Total:		100.00		100.00

شکل ۵- EDS نقطه‌ای از زمینه  $\alpha$ -Mg برای آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca در حالت ریختگی و همگن شده.

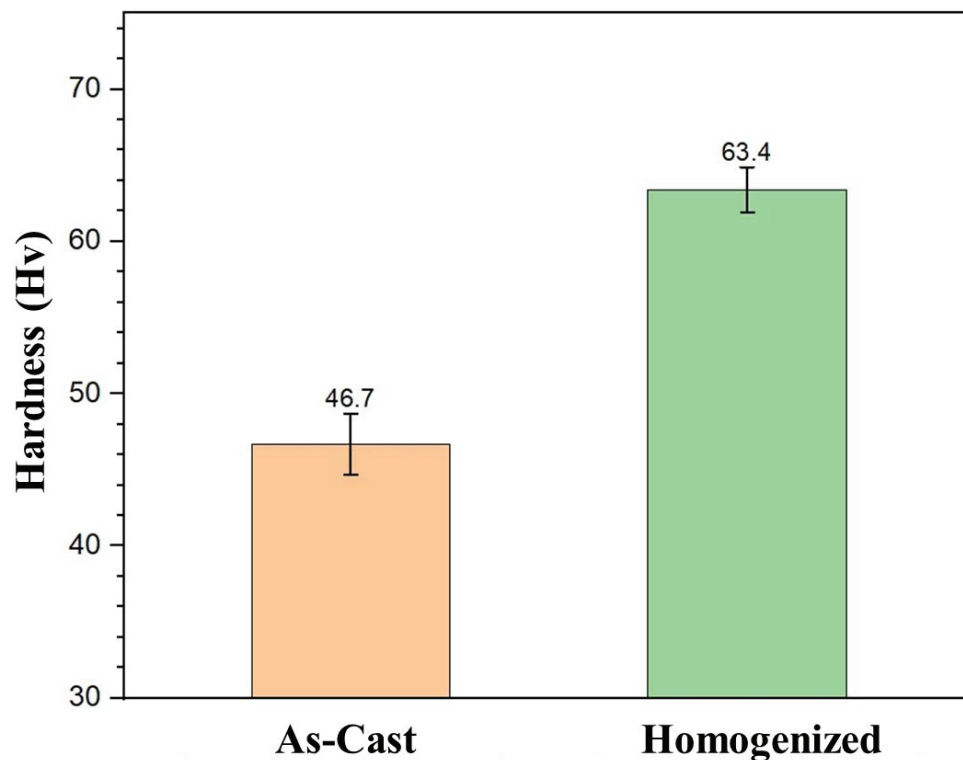


شکل ۶- درصد روی در زمینه آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca در حالت ریختگی و همگن شده

بر اساس این نتایج می‌توان نتیجه گرفت که عملیات همگن‌سازی منجر به کاهش مقدار فازهای ثانویه در مرز دانه‌ها و همچنین افزایش میزان روی در زمینه  $\alpha$ -Mg آلیاژ شده است. این تغییرات می‌تواند تأثیر قابل‌توجهی بر خواص مکانیکی آلیاژ داشته باشد که در بخش بعدی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

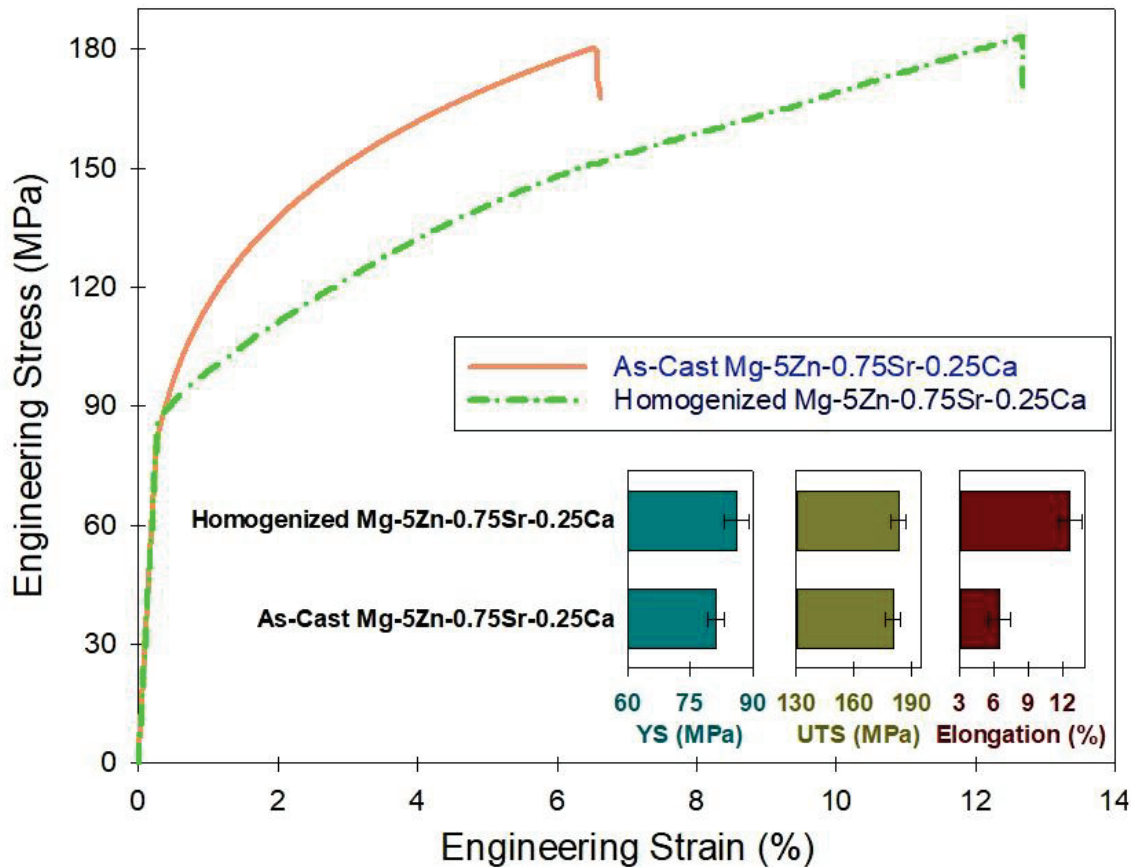
### ۳-۲- ارزیابی خواص مکانیکی

شکل ۷ مقدار سختی در آلیاژ ریختگی و همگن‌سازی شده را نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که مقدار سختی در آلیاژ ریختگی برابر با ۴۶/۷ به دست آمد و بعد از فرآیند همگن‌سازی به دلیل تقویت محلول جامد در اثر غنی‌سازی روی در زمینه  $\alpha$ -Mg (شکل ۵ و ۶)، به مقدار ۶۳/۴ افزایش پیدا کرده است. این افزایش سختی و استحکام در اثر همگن‌سازی در تحقیقات هو و همکاران [38]، قربانی و همکاران [36] و میرزاده [39] نیز گزارش شده است.



شکل ۷- نتایج سختی آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca در حالت ریختگی و همگن شده.

جهت بررسی بهتر تعادل استحکام-شکل‌پذیری این دو آلیاژ، رفتار مکانیکی آن‌ها با آزمون کشش بررسی شده است. با توجه به شکل ۸ که مربوط به منحنی‌های تنش-کرنش کششی آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca ریختگی و همگن شده است، مشاهده می‌شود که آلیاژ همگن شده دارای استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی و ازدیاد طول بالاتری نسبت به آلیاژ ریختگی است. همان‌طور که قبلاً برای نتایج سختی بحث شد، این پدیده را نیز تا حدودی می‌توان به اثر تقویت‌کنندگی همگن‌سازی از طریق افزایش محتوای روی در زمینه  $\alpha$ -Mg نسبت داد.



شکل ۸- نمودارهای تنش-کرنش مهندسی حاصل از آزمون کشش و جمع بندی خواص مکانیکی آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca در حالت های ریختگی و همگن شده.

#### ۴- نتیجه گیری

خواص مکانیکی بهبود یافته آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca ریختگی از طریق عملیات همگن‌سازی بررسی شد. نتایج زیر قابل استخراج است:

- (۱) برای آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca، میانگین اندازه دانه در حالت ریختگی برابر با ۷۷ میکرومتر است. بعد از عملیات همگن‌سازی، این مقدار به ۸۲/۳ میکرومتر افزایش یافت که به دلیل قرارگیری در دمای بالا به مدت طولانی می‌باشد.
- (۲) فازشناسی نشان داد که این آلیاژ دارای فازهای  $Mg_{17}Sr_2$ ،  $Mg_7Zn_3$  و  $Ca_2Mg_6Zn_3$  است، که بعد از همگن‌سازی فاز  $Mg_7Zn_3$  حل شده و باعث افزایش روی در زمینه  $\alpha$ -Mg آلیاژ شده است.
- (۳) سختی آلیاژ ریختگی و همگن شده به ترتیب برابر با ۴۶/۷ و ۶۳/۴ به دست آمده است که افزایش سختی مربوط به اثر سخت‌شوندگی محلول جامد روی در زمینه  $\alpha$ -Mg بود. با اینکه نمونه همگن شده اندازه دانه بزرگتری داشت، اما تاثیر سخت‌شوندگی محلول جامد بیشتر ارزیابی شد.
- (۴) نتایج آزمایش کشش نشان داد، افزایش محتوای روی در زمینه در اثر همگن‌سازی، عامل بهبود خواص مکانیکی آلیاژ Mg-5Zn-0.75Sr-0.25Ca همگن شده نسبت به حالت ریختگی است و این اثر توانست تاثیر منفی درشت شدن دانه ها را پوشش دهد.



## ۵- مراجع

- [1] Malik, A., Wang, Y., Nazeer, F., Khan, M.A., Sajid, M., Jamal, S. and Mingjun, W., 2021. Deformation behavior of Mg–Zn–Zr magnesium alloy on the basis of macro-texture and fine-grain size under tension and compression loading along various directions. *Journal of Alloys and Compounds*, 858, p.157740.
- [2] Yang, Y., Xiong, X., Chen, J., Peng, X., Chen, D. and Pan, F., 2023. Research advances of magnesium and magnesium alloys worldwide in 2022. *Journal of Magnesium and Alloys*, 11(8), pp.2611-2654.
- [3] Li, G., Zhang, J., Wu, R., Feng, Y., Liu, S., Wang, X., Jiao, Y., Yang, Q. and Meng, J., 2018. Development of high mechanical properties and moderate thermal conductivity cast Mg alloy with multiple RE via heat treatment. *Journal of materials science & technology*, 34(7), pp.1076-1084.
- [4] Ayer, Ö., 2020. Effect of die parameters on the grain size, mechanical properties and fracture mechanism of extruded AZ31 magnesium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 793, p.139887.
- [5] Bairagi, D., Mandal, S., Roy, M., Paliwal, M. and Mandal, S., 2024. Enhanced in-vitro degradation resistance and cytocompatibility of a thermomechanically processed novel Mg alloy: Insights into the role of microstructural attributes. *Journal of Magnesium and Alloys*, 12(2), pp.700-725.
- [6] Asadollahi, M., Alizadeh, R., Mahmudi, R., Labbaf, S., Sadrnezhad, S.K. and Atari, M., 2024. Using solution heat treatment and multi directional forging to improve the mechanical and corrosion properties of an Mg–2Zn–0.2Ag alloy. *Metals and Materials International*, 30(6), pp.1538-1555.
- [7] Liu, B., Yang, J., Zhang, X., Yang, Q., Zhang, J. and Li, X., 2023. Development and application of magnesium alloy parts for automotive OEMs: A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 11(1), pp.15-47.
- [8] Chen, Q., Chen, R., Su, J., He, Q., Tan, B., Xu, C., Huang, X., Dai, Q. and Lu, J., 2022. The mechanisms of grain growth of Mg alloys: A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(9), pp.2384-2397.
- [9] Jin, Z.Z., Zha, M., Wang, S.Q., Wang, S.C., Wang, C., Jia, H.L. and Wang, H.Y., 2022. Alloying design and microstructural control strategies towards developing Mg alloys with enhanced ductility. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(5), pp.1191-1206.
- [10] Shah, S.S.A., Liu, M., Khan, A., Ahmad, F., Chaudry, U.M., Khan, M.Y., Abdullah, M.R., Xu, S. and Peng, Z., 2025. Recrystallization aspects and factors affecting their roles in Mg alloys: A comprehensive review. *Journal of Magnesium and Alloys*, in press.
- [11] Jiang, P., Blawert, C. and Zheludkevich, M.L., 2020. The corrosion performance and mechanical properties of Mg-Zn based alloys—a review. *Corrosion and Materials Degradation*, 1(1), p.7.
- [12] Pan, H., Ren, Y., Fu, H., Zhao, H., Wang, L., Meng, X. and Qin, G., 2016. Recent developments in rare-earth free wrought magnesium alloys having high strength: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 663, pp.321-331.
- [13] Hadadzadeh, A., Wells, M.A., Shaha, S.K., Jahed, H. and Williams, B.W., 2017. Role of compression direction on recrystallization behavior and texture evolution during hot deformation of extruded ZK60 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 702, pp.274-289.
- [14] Roostaei, M., Parsa, M.H., Mahmudi, R. and Mirzadeh, H., 2015. Hot compression behavior of GZ31 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 631, pp.1-6.
- [15] Dinaharan, I., Zhang, S., Chen, G. and Shi, Q., 2022. Assessment of Ti-6Al-4V particles as a reinforcement for AZ31 magnesium alloy-based composites to boost ductility incorporated through friction stir processing. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(4), pp.979-992.
- [16] Ahmadian, H., Zhou, T., Alansari, A., Kumar, A.S., Fathy, A., Elmahdy, M., Yu, Q. and Weijia, G., 2024. Microstructure, mechanical properties and wear behavior of Mg matrix composites reinforced with Ti and nano SiC particles. *Journal of Materials Research and Technology*, 31, pp.4088-4103.
- [17] Medeiros, M.P., Lopes, D.R., Kawasaki, M., Langdon, T.G. and Figueiredo, R.B., 2023. An overview on the effect of severe plastic deformation on the performance of magnesium for biomedical applications. *Materials*, 16(6), p.2401.
- [18] Zengin, H., Krawiec, H., Minarik, P. and Hassel, A.W., 2025. Influence of Secondary Phases and Their Redistribution by Deformation on Corrosion Behaviour of Magnesium Alloys—A Short Review. *Journal of Materials Research and Technology*.
- [19] Zohrevand, M., Alizadeh, R. and Mahmudi, R., 2023. Using different strategies to improve properties of the biodegradable Mg–4Li–4Zn alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, 27, pp.2066-2079.



- [20] Yang, Y., Liu, Y., Guo, X., Yin, C., Yu, J., Zhang, Z. and Huang, H., 2023. The hot deformation behavior, microstructure and texture evolution of homogenized Mg–9Li–1Zn alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, 25, pp.2602-2618.
- [21] Sadiq, T.O., Sudin, I., Alsakkaf, A., Idris, J. and Fadil, N.A., 2023. Effect of homogenization heat treatment on the microstructure of AZ91 magnesium alloy at different temperatures and ageing times. *Journal of Engineering Research*, 11(3), pp.212-218.
- [22] Easton, M.A., Qian, M., Prasad, A. and StJohn, D.H., 2016. Recent advances in grain refinement of light metals and alloys. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 20(1), pp.13-24.
- [23] Yang, Z., Nakata, T., Xu, C., Wang, G., Geng, L. and Kamado, S., 2023. Preparation of high-performance Mg-Gd-Y-Mn-Sc alloy by heat treatment and extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*, 934, p.167906.
- [24] Sharma, S.K., Saxena, K.K., Malik, V., Mohammed, K.A., Prakash, C., Buddhi, D. and Dixit, S., 2022. Significance of alloying elements on the mechanical characteristics of Mg-based materials for biomedical applications. *Crystals*, 12(8), p.1138.
- [25] Savaedi, Z., Mirzadeh, H., Aghdam, R.M. and Mahmudi, R., 2022. Thermal stability, grain growth kinetics, mechanical properties, and bio-corrosion resistance of pure Mg, ZK30, and ZEK300 alloys: A comparative study. *Materials Today Communications*, 33, p.104825.
- [26] Yang, Q., Xie, Z., Li, J., Lv, S., Zhang, W., Wu, R., Pan, H., Li, R. and Qiu, X., 2023. ZK60 based alloys with high-strength and high-ductility: a review. *Resources Chemicals and Materials*, 2(2), pp.151-166.
- [27] Sanyal, S., Kanodia, S., Saha, R., Bandyopadhyay, T.K. and Mandal, S., 2019. Influence of hard plate hot forging temperature on the microstructure, texture and mechanical properties in a lean Mg–Zn–Al alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 800, pp.343-354.
- [28] Meng, S., Xiao, H., Song, J., Bi, G., Wang, Q., Wang, Z., Yu, H. and Liu, H., 2024. Research progress and future prospects on high speed extrudable magnesium alloys: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 30, pp.9007-9019.
- [29] Cheng, M., Chen, J., Yan, H., Su, B., Yu, Z., Xia, W. and Gong, X., 2017. Effects of minor Sr addition on microstructure, mechanical and bio-corrosion properties of the Mg-5Zn based alloy system. *Journal of Alloys and Compounds*, 691, pp.95-102.
- [30] Bian, J., Yu, B., Jiang, L., Hao, J., Zhu, H., Jin, P., Zheng, L. and Li, R., 2021. Research on the effect of Sr and Zr on microstructure and properties of Mg–4Zn alloy. *International Journal of Metalcasting*, 15, pp.1483-1498.
- [31] Liu, X.Q., Qiao, X.G., Xie, W.C., Pei, R.S., Yuan, L. and Zheng, M.Y., 2022. Influence of grain size on microstructure, mechanical properties and strain hardening behavior of Mg-0.3 Ca (wt.%) alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 839, p.142847.
- [32] Lotfpour, M., Bahmani, A., Mirzadeh, H., Emamy, M., Malekan, M., Kim, W.J., Taghizadeh, M. and Afsharnaderi, A., 2021. Effect of microalloying by Ca on the microstructure and mechanical properties of as-cast and wrought Mg–Mg<sub>2</sub>Si composites. *Materials Science and Engineering: A*, 820, p.141574.
- [33] Qin, J., Chang, L. and Su, X., 2024. Influence of Sr on microstructure evolution, mechanical and corrosion properties of extruded Mg-2Zn-0.5 Ca alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 12(9), pp.3744-3757.
- [34] Wong, T.W., Hadadzadeh, A., Benoit, M.J. and Wells, M.A., 2018. Impact of homogenization heat treatment on the high temperature deformation behavior of cast AZ31B magnesium alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 254, pp.238-247.
- [35] Zhao, M.C., Deng, Y.L. and Zhang, X.M., 2008. Strengthening and improvement of ductility without loss of corrosion performance in a magnesium alloy by homogenizing annealing. *Scripta Materialia*, 58(7), pp.560-563.
- [36] Ghorbani, F., Mirzadeh, H., Dehghanian, C. and Emamy, M., 2025. Tailored mechanical properties and corrosion resistance of as-cast Mg-7Zn-0.5 Zr-0.5 Ca alloy via multi-step homogenization treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 1016, p.178980.
- [37] Okamoto, H. and Okamoto, H., 2000. Phase diagrams for binary alloys (Vol. 44, pp. 307-356). *Materials Park, OH: ASM international*.
- [38] Hu, Y., Guo, X., Qiao, Y., Wang, X. and Lin, Q., 2022. Preparation of medical Mg–Zn alloys and the effect of different zinc contents on the alloy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 33(1), p.9.
- [39] Mirzadeh, H., 2015. Constitutive behaviors of magnesium and Mg–Zn–Zr alloy during hot deformation. *Materials Chemistry and Physics*, 152, pp.123-126.



# Highly dispersed g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quantum dots/PEI-coated Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite fabricated by microwaved-assisted precipitation for biomedical application

Mohammad Reza Barati\*

Department of Advanced Materials and New Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran.

Corresponding author:

Mohammad Reza Barati ([Mohammad.barati@irost.ir](mailto:Mohammad.barati@irost.ir))

Assistant Professor

**Abstract-** A g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quantum dots/Polyethylenimine (PEI)-coated Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite was synthesized through microwave-assisted co-precipitation, PEI surface modification, and subsequent integration with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs. Structural analysis by XRD confirmed the cubic spinel phase of Zn-doped magnetite and the characteristic (002) peak of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs. FESEM and EDS revealed uniform spherical nanoparticles with the expected elemental composition. Magnetic measurements showed superparamagnetic behavior with enhanced saturation magnetization. Cytocompatibility evaluated by MTT assay demonstrated that L929 cells maintained over 100% viability at concentrations up to 200 µg/mL, indicating excellent biocompatibility. The nanocomposite shows promise for biomedical and catalytic applications.

**Keywords** – g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs, PEI, Microwave-assisted, Cytocompatibility.

## I. INTRODUCTION

Magnetic nanomaterials have received significant attention over the past decade due to their exceptional physicochemical properties, including tunable magnetic behavior, large surface area, and multifunctionality. Among them, spinel ferrite nanoparticles (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, where M = Fe, Zn, Co, etc.) have emerged as promising candidates for catalytic, environmental, and biomedical applications [1]. Zinc-doped magnetite (Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) is of particular interest, as the partial substitution of Fe<sup>2+</sup> with Zn<sup>2+</sup> can significantly modify magnetic parameters, enhance saturation magnetization, and improve structural stability. The distribution of cations within the spinel lattice plays a critical role in determining magnetic interactions, resulting in improved magnetic performance [1-6]. These advantages make zinc-doped ferrites attractive for applications such as targeted drug delivery, hyperthermia, and magnetic resonance imaging (MRI) applications [2-9].

In parallel, graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) quantum dots have emerged as high-value nanomaterials owing to their excellent chemical stability, tunable electronic structure, abundant surface functional groups, and biocompatibility [10]. Their nanoscale size imparts unique optical and catalytic characteristics, while surface functionalities enable strong interactions with metal oxide nanoparticles. The integration of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs with magnetic nanomaterials is therefore an effective strategy to enhance dispersion, introduce additional active sites, and tailor the composite's electronic and surface properties [10]. Surface engineering using polyethylenimine (PEI) further improves colloidal stability, provides abundant amine groups for subsequent functionalization, and enhances biocompatibility [11]. PEI-coated magnetic nanoparticles offer improved suspension stability and strong electrostatic affinity toward negatively charged nanostructures such as oxidized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs.

In this work, we report the synthesis, structural characterization, and cytocompatibility evaluation of a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs/PEI-coated Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite prepared through a microwave-assisted route. The combined magnetic, structural, and biocompatible features of this nanocomposite highlight its potential for biomedical applications.

## II. MATERIALS AND METHODS

A salt solution was first prepared by dissolving analytically pure FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (>98%), FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (>99%), and ZnNO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (98%) in 20 mL of deionized water. The mixture was stirred at 80 °C for 15 min. After cooling to room temperature, a reductant solution—comprising 2 M NaOH (>98%) and 0.001 M sodium citrate tribasic dihydrate (>99%) in 50 mL deionized water, was added dropwise under continuous stirring. Following an additional 5 min of mixing, the reaction mixture was



transferred to a domestic microwave oven and irradiated at 720 W for 30 min. Temperature elevation during microwave irradiation was controlled by connecting the reaction vessel to a condenser linked to a circulating cooling-water system. The resulting precipitate was washed repeatedly with deionized water and collected by centrifugation. Subsequently, the obtained magnetic nanoparticles (0.1 mg/mL) were coated with PEI by mixing them with PEI at a Fe/PEI mass ratio of 0.6, followed by 1 min of sonication. The SPION/PEI complexes were dialyzed (Spectra/Por, MWCO 12,000–14,000) against deionized water for 3 days to remove excess, unbound PEI.

The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs were synthesized from bulk g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via thermal polymerization, acid oxidation, ultrasonic exfoliation, and subsequent purification by dialysis to eliminate residual unexfoliated material. For preparation of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs/PEI-coated Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite, 0.5 g of PEI-coated Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> was dispersed in 20 mL distilled water and stirred for 30 min, after which 10 mL of a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QD solution (1 mg/mL) was added gradually. The mixture was stirred for 12 h at 45 °C, then washed several times with distilled water and dried at 50 °C.

The crystalline structure and phase purity of the synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD, Philips PW 1140/90, Cu-K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ , 40 kV) over a  $2\theta$  range of 20°–90°. Morphology and particle size distribution were examined using field-emission scanning electron microscopy (FESEM, Hitachi S-4160), and elemental composition was assessed using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

The cytocompatibility of the magnetic nanocomposite was assessed using the MTT assay following ISO 10993-5 guidelines. Samples were sterilized by autoclaving at 120 °C for 30 min. L929 cells were seeded in 96-well plates at  $1 \times 10^4$  cells/well and incubated for 24 h in RPMI-1640 medium with 10% FBS. The medium was then replaced with nanoparticle suspensions (10–200  $\mu\text{g/mL}$ ) and incubated for 24 h at 37 °C, 5% CO<sub>2</sub>. Controls contained only culture medium. After exposure, the medium was replaced with MTT solution and incubated for 4 h. Formazan crystals were dissolved in isopropanol, and absorbance at 545 nm was measured to calculate cell viability. Absorbance measurement was taken at a wavelength of 545 nm utilizing an ELISA microplate reader (Bio Tek ELx808, USA). The normalized relative viability (%) with respect to the control group was determined at each culture time.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

The X-ray diffraction (XRD) pattern of the synthesized Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles is shown in Fig. 1. The prominent diffraction peaks correspond to the (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620), and (533) planes, characteristic of a cubic spinel structure and consistent with the reference data reported in JCPDS card No. 03-0863. Although no specific JCPDS card exists for the Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> composition, the pattern closely resembles that of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, with slight shifts in peak positions and lattice parameters attributable to Zn<sup>2+</sup> incorporation ( $x = 0.39$ ) into the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lattice. The absence of secondary or impurity peaks confirms the high phase purity of the synthesized ferrite material. XRD data analysis was performed using X'Pert HighScore Plus software. The calculated lattice parameter and crystallite size of the Zn-doped magnetite are summarized in Table 1. The lattice constant of Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> was determined to be 8.419  $\text{\AA}$ , which is larger than that of undoped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $a = 8.389 \text{ \AA}$ ). This expansion is attributed to the substitution of larger Zn<sup>2+</sup> ions (ionic radius 0.74  $\text{\AA}$ ) for smaller Fe<sup>2+</sup> ions (ionic radius 0.63  $\text{\AA}$ ) in the octahedral sites, leading to distortion and enlargement of the spinel lattice. The broad diffraction peaks observed in Fig. 1 further indicate the formation of nanoparticles with small crystallite size.

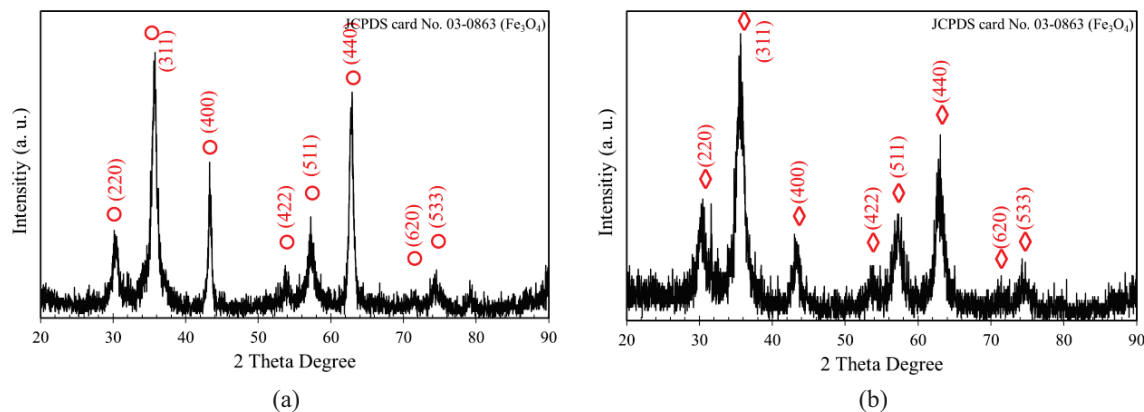


Fig. 1. XRD pattern of (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs and (b) Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> NPs.



The average crystallite size of the pure magnetite and zinc doped magnetite was then calculated through the Scherrer equation [x]:  $D = k\lambda / \beta \cos \theta$ , where  $D$  is the crystallite size,  $K$  is a constant that is conventionally assumed to be 0.89 for cubic crystal structures. The other parameters in this equation are  $\lambda$  as the wavelength of the X-ray, the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peak ( $\beta$ ), and the diffraction angle ( $\theta$ ), respectively. The values of the average crystallite sizes are given in Table 1.

**Table 1.** Average crystallite size (mean  $\pm$  SD) and lattice parameter of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Zn}_{0.39}\text{Fe}_{2.61}\text{O}_4$  NPs.

Samples name	Average crystallite size (Å)	Lattice parameter (Å)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$24 \pm 06$	8.389
$\text{Zn}_{0.39}\text{Fe}_{2.61}\text{O}_4$	$19 \pm 23$	8.419

The XRD pattern of the g- $\text{C}_3\text{N}_4$  QDs/PEI-coated  $\text{Zn}_{0.39}\text{Fe}_{2.61}\text{O}_4$  nanocomposite is shown in Fig. 2. As can be seen, the g- $\text{C}_3\text{N}_4$  QDs exhibit only one peak at  $2\theta = 27.5^\circ$ , which is assigned to the (002) crystallographic plane. It has been shown that pure bulk g- $\text{C}_3\text{N}_4$  displays two reflection peaks at  $2\theta = 13.1^\circ$  and  $27.5^\circ$ , corresponding to the (100) and (002) planes, respectively. The (100) peak at  $13.1^\circ$  disappears in the g- $\text{C}_3\text{N}_4$  QDs because strong acid oxidation and size reduction break the in-plane tri-s-triazine order, eliminating long-range periodicity within the layers. This loss of structural coherence, combined with significant defects, edge functionalization, and quantum-size broadening, suppresses the (100) reflection, while the interlayer stacking peak (002) at  $27.5^\circ$  remains detectable.

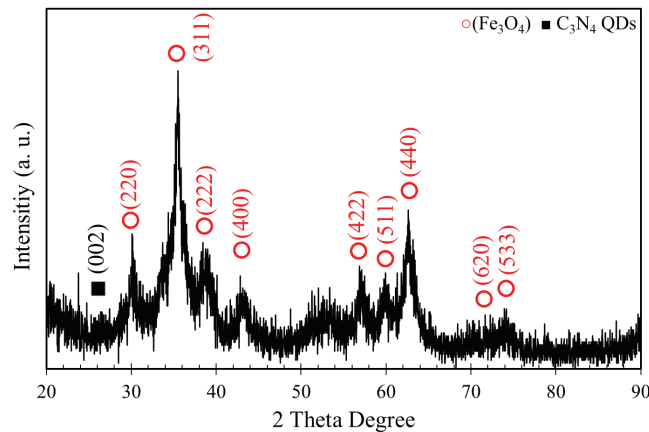


Fig. 2. XRD pattern of g- $\text{C}_3\text{N}_4$  QDs/  $\text{Zn}_{0.39}\text{Fe}_{2.61}\text{O}_4$  nanocomposite.

Table 2 presents the magnetic properties for the prepared nanocrystalline magnetic nanoparticles.

**Table 2.** Magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Zn}_{0.39}\text{Fe}_{2.61}\text{O}_4$  NPs.

Sample name	Magnetic properties		
	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)	$M_s$ (emu/g)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	9.6	1.3	66.1
$\text{Zn}_{0.39}\text{Fe}_{2.61}\text{O}_4$	3.1	0.9	98.5

The substitution of  $\text{Zn}^{2+}$  ions for  $\text{Fe}^{2+}$  ions in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$  significantly influences the magnetic properties, notably affecting parameters such as saturation magnetization ( $M_s$ ), remanent magnetization ( $M_r$ ), and coercivity ( $H_c$ ). These effects become increasingly pronounced with higher levels of  $\text{Zn}^{2+}$  doping. The saturation magnetization ( $M_s$ ) of the magnetic nanoparticles (MNPs) was observed to increase progressively up to a zinc concentration of  $x = 0.39$ . As shown in Table 2, both coercivity and remanent magnetization approach near-zero values, indicating superparamagnetic behavior in the synthesized MNPs. A comparative analysis of the magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Zn}_{0.39}\text{Fe}_{2.61}\text{O}_4$  nanoparticles with those reported in the literature for MNPs of similar compositions reveals that the microwave-assisted synthesis method yields enhanced



magnetization relative to other techniques, including co-precipitation, single-step electrochemical synthesis in aqueous media, and hydrothermal methods [12, 13]. This enhancement is attributed to the volumetric heating mechanism of microwave synthesis, which contrasts with conventional external heating. Volumetric heating facilitates rapid nucleation, uniform temperature distribution, and improved crystallinity.

Furthermore, microwave irradiation promotes a thermodynamically favorable cation distribution, with  $Zn^{2+}$  preferentially occupying A-sites and  $Fe^{3+}$  residing in B-sites. This cation arrangement strengthens B–B superexchange interactions, thereby increasing the overall magnetization. Additionally, the brief reaction time inherent to microwave-assisted co-precipitation inhibits the oxidation of  $Fe^{2+}$  to  $Fe^{3+}$ , preserving  $Fe^{2+}$  content and contributing to the enhanced magnetic performance of the resulting MNPs.

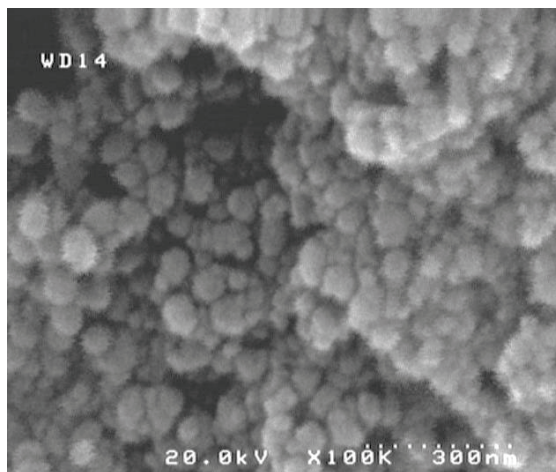


Fig. 3. FESEM of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs/ PEI-coated Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite.

The morphological characteristics of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs/ PEI-coated Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite were investigated using Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). The FESEM images of the synthesized nanocomposite, presented in Fig. 3, reveal a predominantly spherical morphology with a uniform particle size distribution. The magnetic nanoparticles (MNPs) exhibited a densely packed arrangement, attributed to weak magnetostatic interactions between individual particles leading to agglomeration.

Elemental analysis was conducted via Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) to further verify the purity of the synthesized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs/ PEI-coated Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite. The EDS spectrum, shown in Fig. 4, confirmed the presence of carbon (C), nitrogen (N), iron (Fe), zinc (Zn), and oxygen (O) with weight percentages of approximately 0.9%, 1.3%, 60.8%, 27%, and 10%, respectively, consistent with the expected chemical composition of the nanocomposite.

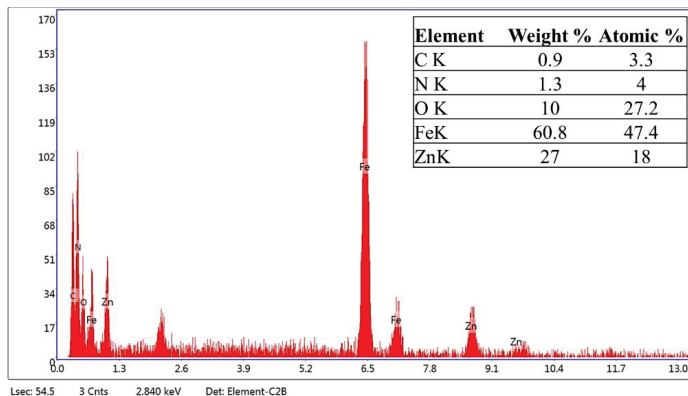


Fig. 4. The EDS spectrum of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs/ Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite with no trace of impurities.



The biocompatibility behavior of the nanocomposite were assessed using the MTT assay in the presence of L929 cells. The assay was performed according to standard protocols to evaluate the metabolic activity of viable cells as an indirect indicator of cell proliferation. Fig. 5 shows that after 24 h of incubation the cells with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs/ PEI-coated Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite at different concentrations from 10 to 200 µg/ml, the survival rates of L929 cells remained higher than 100% even when the concentration of nanocomposite was increased to µg/ml, demonstrating that magnetic nanocomposite have excellent biocompatibility, and the application of these magnetic nanocomposite in certain concentration up to 200 µg/ml can cause a proliferation of cells.

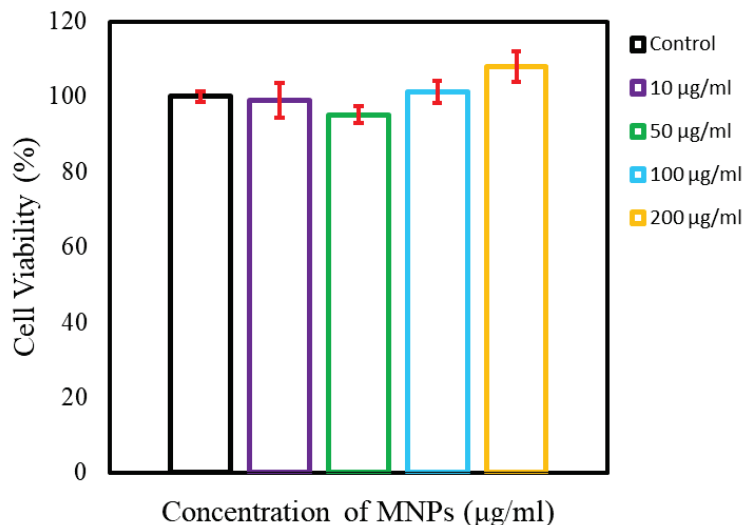


Fig. 5. Cell viability of -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs/ PEI-coated Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite at different concentrations from 10 to 200 µg/ml.

#### IV. CONCLUSION

In conclusion, a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quantum dots/PEI-coated Zn<sub>0.39</sub>Fe<sub>2.61</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite was successfully synthesized via a microwave-assisted co-precipitation method. Structural characterization confirmed the formation of a pure cubic spinel phase and the characteristic features of g- C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> QDs. Morphological analysis revealed uniform, spherical nanoparticles with dense agglomeration attributed to weak magnetostatic interactions. Elemental analysis verified the expected composition without impurities. Magnetic measurements demonstrated enhanced saturation magnetization and superparamagnetic behavior, attributable to optimized cation distribution and minimal Fe<sup>2+</sup> oxidation during microwave synthesis. Importantly, cytocompatibility assays using L929 cells indicated excellent biocompatibility, with cell viability exceeding 100% at concentrations up to 200 µg/mL, suggesting potential cell proliferation effects. These combined compositional, structural and biological properties highlight the suitability of nanocomposite for biomedical applications, including targeted drug delivery, magnetic hyperthermia, and MRI, underscoring the advantages of microwave-assisted synthesis for producing multifunctional magnetic nanomaterials.

#### ACKNOWLEDGMENT

The support received from the Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST) under grant number 046039, is gratefully acknowledged.

#### REFERENCES

- [1] J. Liu, Y. Bin, and M. Matsuo. "Magnetic behavior of Zn-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles estimated in terms of crystal domain size." *The Journal of Physical Chemistry C* 116, no. 1 (2012): 134-143. <https://doi.org/10.1021/jp207354s>.
- [2] P. M. Anjana, M. R. Bindhu, M. Umadevi, and R. B. Rakhi. "Antimicrobial, electrochemical and photo catalytic activities of Zn doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29, no. 7 (2018): 6040-6050. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8578-2>.



انجمن سنجاری ایران

- [3] X. Li, E. Liu, Z. Zhang, Z. Xu, and F. Xu. "Solvothermal synthesis, characterization and magnetic properties of nearly superparamagnetic Zn-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30, no. 4 (2019): 3177-3185. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-00640-y>.
- [4] X. Liu, J. Liu, S. Zhang, Z. Nan, and Q. Shi. "Structural, magnetic, and thermodynamic evolutions of Zn-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized using a one-step solvothermal method." *The Journal of Physical Chemistry C* 120, no. 2 (2016): 1328-1341. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10618>.
- [5] A. Manohar, K. Chintagumpala, and K. H. Kim. "Magnetic hyperthermia and photocatalytic degradation of rhodamine B dye using Zn-doped spinel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32, no. 7 (2021): 8778-8787. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05549-7>.
- [6] Z. R. Marand, M. H. R. Farimani, and N. Shahtahmasebi. "Study of magnetic and structural and optical properties of Zn doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by co-precipitation method for biomedical application." *Nanomedicine Journal* 1, no. 4 (2014).
- [7] P. Saha, R. Rakshit, and K. Mandal. "Enhanced magnetic properties of Zn doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano hollow spheres for better bio-medical applications." *Journal of magnetism and magnetic materials* 475 (2019): 130-136. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.061>.
- [8] P. Soltanpour, R. Naderali, and K. Mabhouti. "Comparative study on structural, morphological, and optical properties of MS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites and M-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopowders (M= Mn, Zn)." *Scientific Reports* 14, no. 1 (2024): 21287. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-72026-6>.
- [9] J. Zhu, and Z. Nan. "Zn-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheet formation induced by EDA with high magnetization and an investigation of the formation mechanism." *The Journal of Physical Chemistry C* 121, no. 17 (2017): 9612-9620. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02084>.
- [10] M. Yang, T. Chen, X. Chen, H. Pan, G. Zhao, Z. Chen, N. Zhao et al. "Development of graphitic carbon nitride quantum dots-based oxygen self-sufficient platforms for enhanced corneal crosslinking." *Nature Communications* 15, no. 1 (2024): 5508. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-49645-8>.
- [11] F. N. Al-Deen, J. Ho, C. Selomulya, C. Ma, and R. Coppel. "Superparamagnetic nanoparticles for effective delivery of malaria DNA vaccine." *Langmuir* 27, no. 7 (2011): 3703-3712. <https://doi.org/10.1021/la104479c>.
- [12] S. Mahmood, T. Mubarak, S. Ridha M. A., and J. Al-Zanganawee. "Effect of zinc substitution in magnetite structure on heat efficiency for hyperthermia: Investigation in superparamagnetic properties." *AIP Conf. Proc.* 2386, 070006 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0067195>.
- [13] H. Du, F. Yang, C. Yao, Z. Zhong, P. Jiang, S. G. Stanciu, H. Peng et al. "Multifunctional Modulation of High-Performance Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles by Precisely Tuning the Zinc Doping Content." *Small* 18, no. 42 (2022): 2201669. <https://doi.org/10.1002/smll.202201669>



# Assessment of Gold Adsorption on Reduced Graphene Oxide Across Different Gold Complex Systems

Sajjad Ebrahimimoghaddam<sup>1\*</sup>, Amirhossein Hamidi<sup>1</sup>, Fereshteh Rashchi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> MSc in Materials Engineering, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

\*(corresponding author email address: Sajjad.ebrahimi.m@ut.ac.ir)

**Abstract-** Reduced graphene oxide, a promising 2D nanomaterial, has shown exciting adsorption properties for gold recovery. However, the adsorption efficiency of different gold complexes obtained in various leaching media is not fully understood. This study investigates and compares the adsorption efficiency of gold complexes in thiourea, glycine, chloride-hypochlorite, and cyanide leaching environments. Results indicated that with adsorption capacities of 311.31 mg/g (50 ppm solution) and 720.78 mg/g (100 ppm solution), the hypochlorite-chloride complex provides the highest gold recovery through adsorption.

**Keywords** – Gold adsorption, Gold complexation, Reduced graphene oxide (rGO), Hypochlorite medium

## I. INTRODUCTION

The selective recovery of gold, especially from refractory ores and complex secondary sources such as waste printed circuit boards, remains a significant challenge. Reduced graphene oxide (rGO) has recently attracted considerable attention as a highly efficient adsorbent for gold due to its large surface area and abundant active sites. Remarkably high adsorption capacities of 1880 mg/g [1] and 550 mg/g [2] (100 ppm Au solutions) have been reported. Nevertheless, the influence of the leaching medium and the nature of gold complexation on the adsorption performance of rGO has not been fully elucidated.

Graphene oxide (GO) can be effectively reduced by chemical means using ascorbic acid, as demonstrated in previous studies [3, 4]. During this process, the epoxide (C–O–C) and hydroxyl (–OH) functional groups on the GO surface react with ascorbic acid molecules, leading to the elimination of oxygen-containing groups. In both cases, a water molecule is generated, and the carbon hybridization changes from  $sp^3$  to  $sp^2$  due to the removal of these functionalities. Concurrently, dehydroascorbic acid is formed as a byproduct of the reduction reaction [5]. Recent studies indicate that variation in the ascorbic acid concentration may result in the complete removal of epoxide, hydroxide, carbonyl, and carboxyl groups [6].

Parameters such as pH, GO and ascorbic acid concentrations, temperature, and ultrasonic power affect the reduction rate of GO by ascorbic acid. Higher pH (9–10), temperature, and ascorbic acid content enhance reduction, while excessive ascorbic acid may cause rGO aggregation due to increased hydrophobicity [4]. The reduction stage can be critical in achieving a desirable C/O ratio in rGO, which ensures both sufficient electrostatic interactions and adequate adsorption sites for effective gold recovery.

In this study, four different gold complexes were prepared by leaching gold with various lixivants, including thiourea, glycine, hypochlorite-chloride, and cyanide. Gold adsorption was then carried out separately in each medium. Furthermore, the extent of reduction was investigated by varying the reduction duration, as longer times can enhance reduction and reaction efficiency.

## II. MATERIALS AND METHODS

The chloride solution of gold was prepared using the chloride–hypochlorite leaching method. One gram of 24-karat gold (99.995% purity) was dissolved in hypochlorous acid produced from NaOCl (11% active chlorine) under acidic conditions. The pH was maintained at 4 to ensure HOCl stability, and the redox potential was adjusted to 1 V using HCl. Leaching was

conducted at 50 °C for 24 h with continuous monitoring of Eh ( $\pm 1$  mV) and pH ( $\pm 0.1$ ). Non-chloride dissolution systems were also examined for comparison, following the same conditions described in our previous work (Table 1) [7]. Briefly, gold was dissolved using 1 M glycine with 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant at pH 10.4, as well as in thiourea and cyanide systems under controlled redox and pH conditions. Complete dissolution was achieved within four days.

Graphene oxide (GO) was synthesized following our previously reported procedure [7], using the improved Hummers' method. Subsequently, the obtained GO was chemically reduced using ascorbic acid as a green reducing agent. The reduction was carried out in an oil bath at 70 °C for 1 hour.

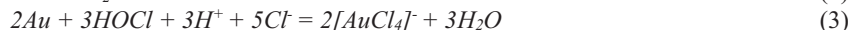


Table 1. Summary of leaching parameters for the preparation of different gold complexes [7]

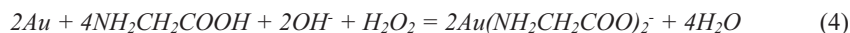
Lixiviant	Concentration	Oxidant/additive	pH range	Potential range (SHE) (mv)	Complex
NaOCl, Cl <sup>-</sup>	200 g/L	NaCl, HCl	3.68-4.01	1320-1348	[AuCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	1 M	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NaOH	1.11-1.63	423-508	[Au(Gly) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	24 g/L	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.89-10.44	195-229	[Au(TU) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
KCN	0.1 M	Air, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NaOH	10.47-11.38	208-427	[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>

### III. RESULTS AND DISCUSSION

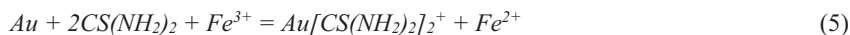
In the hypochlorite leaching system, gold is oxidized and stabilized predominantly as the tetrachloroaurate complex, [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, through the sequence of Eq. (1)–(3). Sodium hypochlorite first dissociates to release hypochlorite ions, as shown in Eq (1), which subsequently hydrolyze to form hypochlorous acid, the primary oxidizing species in acidic media, according to Eq (2). As shown in Eq (3), HOCl oxidizes metallic gold to Au<sup>3+</sup>, forming the stable [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> complex in the presence of chloride ions.



In the glycine system, gold dissolution occurs through the oxidation of metallic gold by hydrogen peroxide in an alkaline glycine medium, as represented in Eq. (4). Glycine acts as both a ligand and a complexing agent, forming the stable anionic complex [Au(Gly)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. The presence of hydroxide ions facilitates the deprotonation of glycine, enhancing its ability to coordinate with Au<sup>+</sup> centers.



In the thiourea system, gold dissolution proceeds via oxidation of metallic gold by ferric ions, forming the cationic complex [Au(TU)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, as shown in Eq (5). Thiourea serves as both the ligand and the reducing agent, coordinating with Au<sup>+</sup> through the sulfur atom. The presence of Fe<sup>3+</sup> is essential—it acts as the oxidant, converting Au<sup>0</sup> to Au<sup>+</sup> while being reduced to Fe<sup>2+</sup>.



The cyanide leaching of gold in the presence of oxygen and hydrogen peroxide follows the reaction described by Elsner [8].



In cyanide leaching, as discussed in Eq (6), metallic gold is oxidized to the stable anionic complex  $[Au(CN)_2]^-$ . The process consumes dissolved oxygen (or an equivalent oxidant) and produces hydroxide ions, so it both fixes gold as a persistent anionic species and raises solution pH locally. Equation (7) shows that added  $H_2O_2$  may decompose to  $O_2$ , thereby sustaining the oxidative environment;  $H_2O_2$  can also act directly as an oxidant prior to decomposition.

The adsorption experiments were conducted in these leaching media for 48 hours and at 25 °C. The adsorption capacity ( $q$ , mg/g) has been calculated using the equation below:

$$q = \frac{(C_0 - C_1) \times V}{m} \quad (8)$$

Where  $C_0$  and  $C_1$  are initial and final gold concentrations (ppm) in the solution, respectively.  $V$  (L) presents the solution volume, and  $m$  (g) is the adsorbent's mass.

The complex chemical structures have been drawn using the ChemDraw software and are illustrated in Fig. 1. As expected, the higher rates of gold dissolution have been observed in the cyanide media, which can be attributed to the formation of the linear  $[Au(CN)_2]^-$  complex. The gold-cyanide system makes a complex of a very high stability constant ( $\log \beta_2 \approx 38.3$ ), making the gold dissolution both thermodynamically favorable and kinetically rapid. However, the main drawback of this system is its extreme toxicity.

In the chloride-hypochlorite system, the most stable complex of gold is  $[AuCl_4]^-$  with a square planar geometry. Even though the cumulative stability constant for  $[AuCl_4]^-$  is very high ( $\log \beta_4 \approx 25-26$ ) and the chloride ions make relatively hard ligands, this complex is less stable than other soft ligands. The chloride leaching of gold has benefits like working in acidic ranges, which is much more economic and prevents gold-hydroxide precipitations, and is not highly toxic. Yet, its disadvantages include its high corrosivity and non-selectivity when base metals are present in the system.

The stability constant for the glycine-gold system is moderate, with  $\log \beta_2$  values around 10-12, which is much lower than cyanide, even though the coordination geometry of both is linear. However, this stability constant is sufficient for effective leaching under optimized oxidative conditions using  $H_2O_2$  [9]. Glycine is non-toxic, biodegradable, and a much safer alternative to cyanide. Nevertheless, its low stability constant and leaching rates interfere with its widespread usage.

In the thiourea system, the stability constant is quite high, with an estimated  $\log \beta_2$  for  $[Au(TU)_2]^+$  being around 23-26. The fundamental reason for its stability can be ascribed to its linear structure with a soft-soft bonding nature. Still, the high consumption of thiourea due to its oxidation to formamidine disulfide is its main disadvantage. This makes the process more expensive and requires careful control of the redox potential.

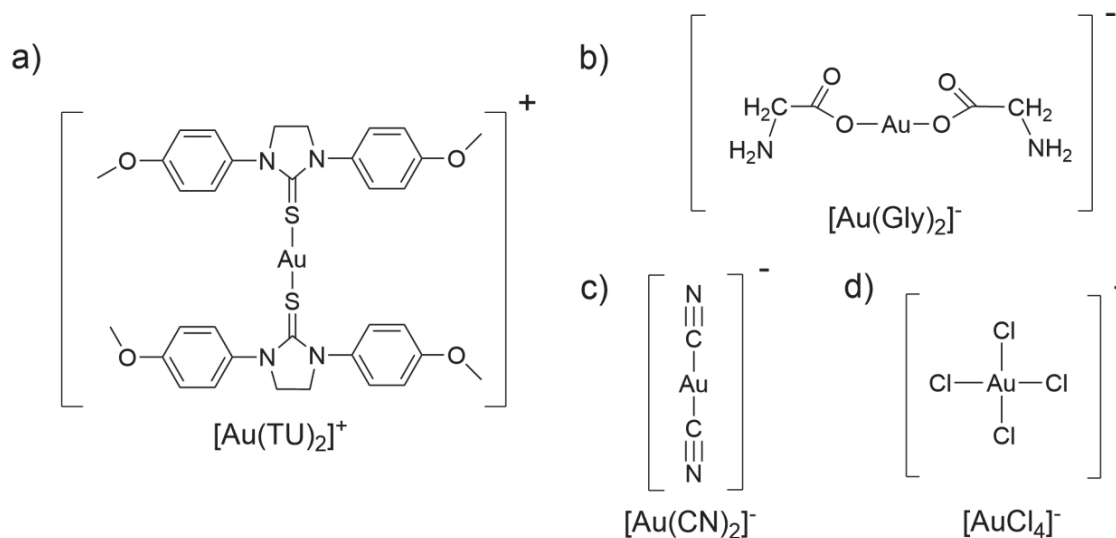


Fig. 1: The structure of the different gold complexes.

As depicted in Fig. 2, the results indicate that  $[\text{AuCl}_4]^-$  has the highest adsorption capacity (311.31 mg/g) and adsorption efficiency (62.28 %), while the figures for other complexes are significantly lower, comparatively. Notably, no adsorption was observed for  $[\text{Au}(\text{Gly})]^-$ , and  $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$  showed negligible adsorption capacity. However, with the adsorption capacity of 49.2 mg/g,  $[\text{Au}(\text{CN})]^-$  suggests some electrostatic/chemical interactions with rGO's functional groups.

The remarkably high adsorption capacity and efficiency observed for  $[\text{AuCl}_4]^-$  can be rationalized by considering both its coordination chemistry and the nature of the rGO surface. As a square-planar  $\text{Au}^{3+}$  complex,  $[\text{AuCl}_4]^-$  carries a relatively compact geometry and a high positive polarization on the gold center, which favors strong electrostatic and  $\pi$ -interactions with the largely  $\text{sp}^2$ -hybridized graphenic regions of rGO. Indeed, theoretical studies suggest that cation- $\pi$  interactions between  $\text{Au}^{3+}$  species and the  $\pi$ -electron-rich graphene domains are a dominant factor in strong binding and even spontaneous reduction of  $\text{Au}^{3+}$  on rGO surfaces [2]. Furthermore, the residual oxidized patches on rGO (from the Hummers-derived precursor) likely facilitate stable anchoring, while more pristine graphenic areas can serve as electron reservoirs that reduce  $\text{Au}^{3+}$  to lower oxidation states or metallic gold, promoting retention. This dual role of rGO (oxidized regions for adsorption, graphitic regions for reduction) has been proposed as a key mechanism for its ultra-high gold extraction capacity and selectivity [1].

In contrast, the lack of measurable adsorption for the glycinate complex  $[\text{Au}(\text{Gly})_2]^-$  may reflect unfavorable geometry and weaker driving forces for binding. Glycinate acts as a bidentate ligand (through the amine nitrogen and carboxylate oxygen), producing a more sterically protected Au center that is less exposed for interactions with the rGO surface. The bidentate chelation likely reduces the complex's ability to reorient and form strong contacts with oxygenated functional groups on rGO, and diminishes the more straightforward electrostatic anchoring that a less-coordinated species (like  $\text{AuCl}_4^-$ ) can exploit. Moreover, if the glycine ligand stabilizes the gold center significantly, it may also reduce the thermodynamic driving force for reduction by rGO, further limiting adsorption.

For the Au cyanide complex  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , its measurable but modest adsorption (49.2 mg/g) likely arises from a combination of weak interactions rather than strong coordination. The linear geometry of the  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  species means that the gold center is relatively shielded by the cyanide ligands, and classical adsorption models (such as on activated carbons) suggest that aurocyanide binds via weak donor-acceptor interactions rather than strong covalent bonds [10]. Some studies on GO-based materials, such as GO/PEI hydrogels, have found that oxygen functional groups contribute to  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  uptake, but the binding is likely more electrostatic or physisorptive rather than involving strong inner-sphere coordination [11]. Also, because cyanide

complexes are relatively stable, the driving force for reduction by rGO is smaller than for  $\text{AuCl}_4^-$ , consistent with lower adsorption.

Finally, the negligible adsorption of the thiourea–gold complex  $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$  can be understood in terms of both charge and sterics. This complex is cationic, which might seem favorable for attraction to negatively charged oxygen groups on rGO, but thiourea coordinates via sulfur (and sometimes nitrogen), forming a bulky, well-shielded environment around the gold. The steric bulk and ligand protection likely prevent close approach to rGO functional sites, limiting inner-sphere binding. Indeed, in studies where GO was functionalized with thiourea (TU-rGO), the high uptake of Au was only seen when thiourea was present on the graphene surface to provide direct coordination sites (S and N) for Au — not when the complex was free in solution [12]. Without those coordinating sulfur/nitrogen groups fixed on the adsorbent, free  $[\text{Au}(\text{TU})_2]^+$  has limited modes to strongly bind.

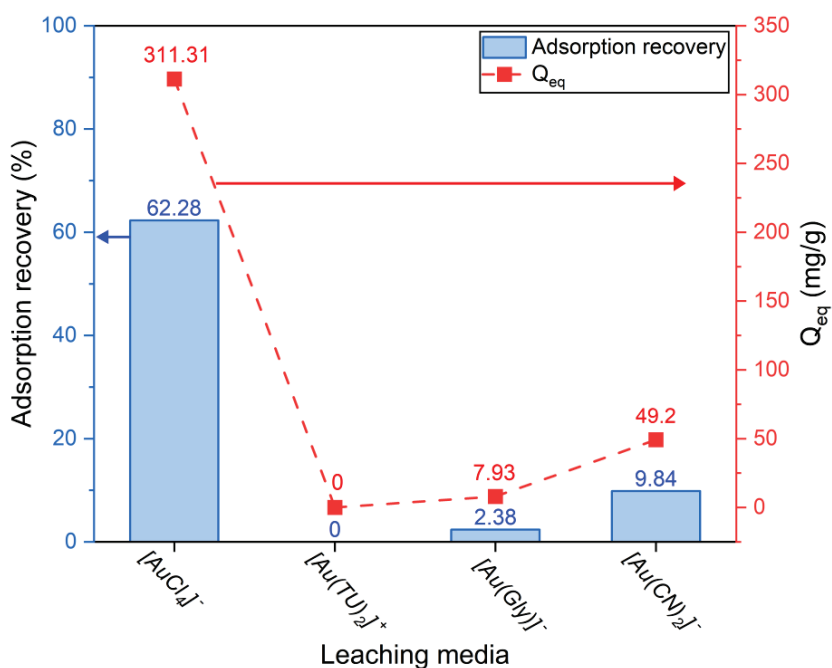


Fig. 2: Gold adsorption recovery and capacity ( $Q_{eq}$ ) in different gold-complex systems (pH = 4, 48 hours, 25 °C,  $C_0 = 50$  ppm)

Since the highest gold uptake was observed for  $[\text{AuCl}_4]^-$  complex, the effect of the reduction extent was further investigated for this system. The adsorption capacities obtained in different reduction durations are illustrated in the Fig. 3. The adsorption capacities at different reduction durations are shown in Fig. 3. Initially, increasing the reduction time enhanced gold adsorption, with a notable improvement observed at 60 minutes (720.78 mg/g). As reported in previous studies [7, 13], rGO retains a negative surface charge due to residual oxygen-containing groups under the current conditions (pH = 4), which can repel the negatively charged  $[\text{AuCl}_4]^-$  complex and reduce adsorption efficiency. A more complete reduction minimizes these repulsive electrostatic interactions and increases the number of available adsorption sites ( $\text{sp}^2$ -hybridized carbon domains). However, prolonged reduction led to a sharp decline in adsorption capacity, likely due to rGO sheet aggregation [1], which can block active sites and hinder effective adsorption.

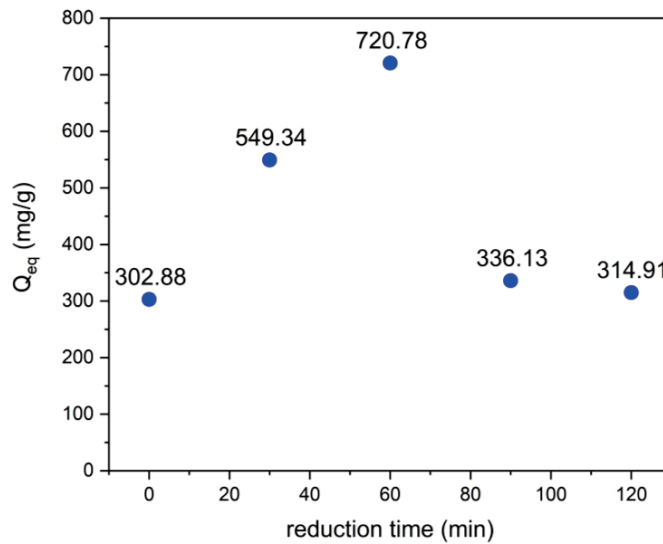


Fig. 3: The effect of the reduction duration on the adsorption capacity of  $[AuCl_4]^-$  (adsorption conditions: pH = 4, 48 hours, 25 °C,  $C_0 = 100$  ppm).

To further investigate gold adsorption in the chloride–hypochlorite system, SEM–EDS and XRD analyses were performed. As shown in Fig. 4a, the XRD pattern confirms the successful reduction of GO to rGO. The characteristic GO diffraction peak at  $2\theta \approx 11^\circ$  disappears after reduction, while a new peak emerges at  $2\theta \approx 24^\circ$ , corresponding to the (002) planes of stacked rGO sheets. The XRD pattern of the rGO/PVDF–Au composite indicates the presence of both metallic gold and halite phases following adsorption. Consistently, SEM images (Fig. 4b) reveal the formation of discrete gold particles distributed across the rGO sheets, and EDS mapping (Fig. 4c) further verifies the presence of Au on the adsorbent surface.

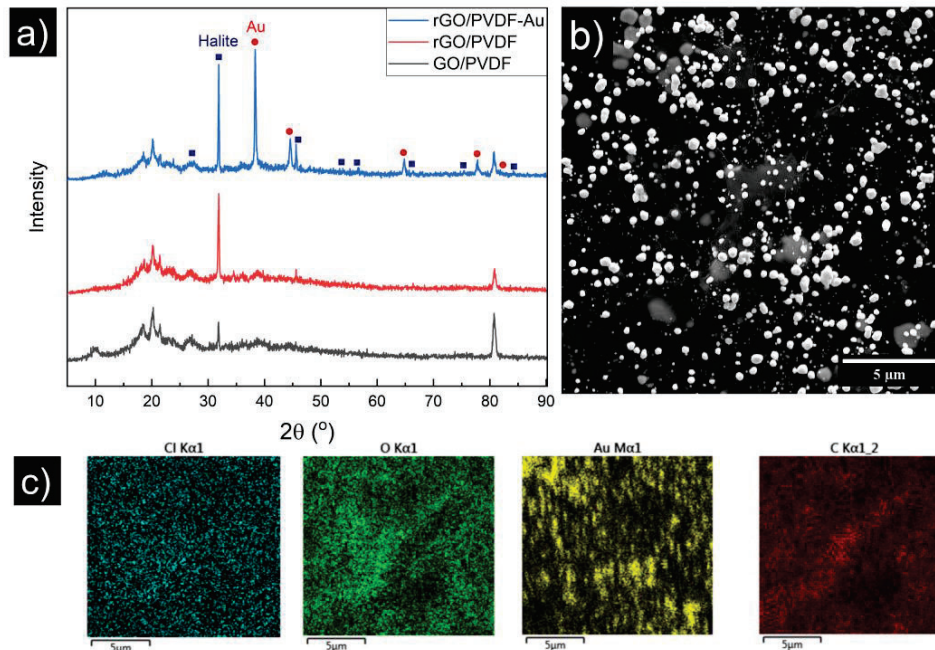


Fig. 4: a) XRD patterns of GO, rGO, and rGO after gold adsorption. b) SEM image of rGO surface after the adsorption of gold. c) EDS analysis of the (b).



During the adsorption process, and consistent with previous reports [1, 7], gold ions are reduced to metallic gold (Fig. 4). This reductive deposition provides a plausible explanation for the markedly higher gold uptake observed in the chloride–hypochlorite medium compared with the other leaching systems evaluated. The overall reduction pathway can be expressed as follows:



## CONCLUSION

This study demonstrates that the nature of the gold complex plays a decisive role in governing its interaction with reduced graphene oxide. Among the four lixiviant systems examined, the tetrachloroaurate complex exhibited by far the highest adsorption capacity, which can be attributed to its accessible square-planar geometry and strong affinity for both oxidized and graphitic domains of rGO. In contrast, the glycinate and thiourea complexes showed negligible uptake due to steric shielding and reduced surface accessibility of the gold center, while the linear aurocyanide species displayed only modest adsorption (49.2 mg/g) arising from weaker donor–acceptor interactions. The reduction extent of GO was found to significantly influence adsorption performance, with intermediate reduction (60 min) providing an optimal balance between minimizing electrostatic repulsion and maintaining sufficient surface accessibility, whereas over-reduction promoted sheet aggregation and decreased capacity. Overall, the findings highlight that both complexation chemistry and controlled rGO reduction are crucial parameters for achieving high-efficiency gold recovery in alternative leaching systems.

## ACKNOWLEDGMENT

None.

## REFERENCES

- [1] F. Li, J. Zhu, P. Sun, M. Zhang, Z. Li, D. Xu, X. Gong, X. Zou, A. K. Geim, Y. Su, and H.-M. Cheng, Highly efficient and selective extraction of gold by reduced graphene oxide, *Nature Communications*, vol. 13, no. 1, p. 4472, 2022/08/02 2022, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32204-4>.
- [2] Y. Qiang, S. Gao, Y. Zhang, S. Wang, L. Chen, L. Mu, H. Fang, J. Jiang, and X. Lei, "Thermally Reduced Graphene Oxide Membranes Revealed Selective Adsorption of Gold Ions from Mixed Ionic Solutions," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 24, no. 15, doi: 10.3390/ijms241512239.
- [3] Z. Khosroshahi, M. Kharaziha, F. Karimzadeh, and A. Allafchian, Green reduction of graphene oxide by ascorbic acid, *AIP Conference Proceedings*, vol. 1920, no. 1, p. 020009, 2018, <https://doi.org/10.1063/1.5018941>.
- [4] K. K. H. De Silva, H. H. Huang, R. K. Joshi, and M. Yoshimura, Chemical reduction of graphene oxide using green reductants, *Carbon*, vol. 119, pp. 190-199, 2017/08/01/ 2017, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.025>.
- [5] V. Agarwal and P. Zetterlund, Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review, *Chemical Engineering Journal*, vol. 405, p. 127018, 02/01 2021, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>.
- [6] M. Kurian, Recent progress in the chemical reduction of graphene oxide by green reductants–A Mini review, *Carbon Trends*, vol. 5, p. 100120, 10/01 2021, <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100120>.
- [7] S. Ebrahimi-Moghaddam, A. Hamidi, S. Sharifian, E. Vahidi, A. Azadmehr, and F. Rashchi, Gold adsorption on upcycled reduced graphene oxide in hypochlorite-chloride system: Functionality, mechanism, surface characterization, and environmental impacts, *Separation and Purification Technology*, vol. 382, p. 135855, 2026/02/26/ 2026, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.135855>.
- [8] L. Elsner, Beobachtungen über das Verhalten regulinischer Metalle in einer wässrigen Lösung von Cyankalium, *Journal für Praktische Chemie*, vol. 37, no. 1, pp. 441-446, 1846/01/01 1846, <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/prac.18460370167>.
- [9] M. Heshami and B. Taheri, An experimental study on the adsorption behavior of gold glycinate complex on graphene oxide, *Hydrometallurgy*, vol. 224, p. 106229, 2024/02/01/ 2024, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106229>.
- [10] Y. F. Jia, "Adsorption of heavy metal ion species from aqueous solution in activated carbon," School of Chemistry, Newcastle University, 2000. [Online]. Available: <http://theses.ncl.ac.uk/jspui/handle/10443/519>
- [11] L. Yang, F. Jia, B. Yang, and S. Song, Efficient adsorption of Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> from gold cyanidation with graphene oxide-polyethylenimine hydrogel as adsorbent, *Results in Physics*, vol. 7, pp. 4089-4095, 2017/01/01/ 2017, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.09.056>.
- [12] Y.-J. Chen, A. Chung, and H.-C. Hsi, Selective adsorption of gold ion in wastewater with competing cations by novel thiourea-reduced graphene oxide, *Sustainable Environment Research*, vol. 34, no. 1, p. 21, 2024/08/20 2024, <https://doi.org/10.1186/s42834-024-00227-9>.
- [13] B. Konkana and S. Vasudevan, Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through pKa Measurements, *J Phys Chem Lett*, vol. 3, no. 7, pp. 867-72, Apr 5 2012, <https://doi.org/10.1021/jz300236w>.

## سنتز و مشخصه‌یابی آلیاژهای پرکننده آنتروپی بالای FeCoNiCrCu و FeCoNiMnCu برای مصارف جوشکاری

محمدحسین شهبازی<sup>۱</sup>، رضا قنواتی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> - دانش‌آموخته کارشناسی مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

<sup>۲</sup> - استادیار مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

mrshahbazi100@gmail.com

### چکیده

هدف از این پژوهش بررسی تأثیر عناصر Cr و Mn بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژهای آنتروپی بالای FeCoNiMnCu و FeCoNiCrCu به عنوان پرکننده در جوشکاری قوس تنگستن گاز (GTAW) است. آلیاژها طراحی شده با ذوب در کوره خلاء سنتز و با استفاده از SEM، XRD، XRF، OM و آزمون سختی‌سنجی مورد مطالعه شدند و سپس اتصالات به وجود آمده توسط این دو آلیاژ توسط آزمون کشش و سختی‌سنجی مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد هر دو آلیاژ ساختار FCC دارند و سختی و یکپارگی برای آلیاژ FeCoNiMnCu برابر HV ۲۴۹.۲±۱.۹ و برای FeCoNiCrCu حدود HV ۲۳۸.۰±۲.۷ به دست آمد. اتصال فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L با پرکننده FeCoNiMnCu دارای بیشینه تنش کششی برابر ۲۱۵ MPa و ازدیاد طول ۴.۴٪ و چقرمگی شکست  $۸.۵ \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$  بود که به‌طور قابل توجهی از نمونه حاوی کروم عملکرد مکانیکی بهتری نشان داد. بررسی‌ها نشان می‌دهد FeCoNiMnCu نسبت به FeCoNiCrCu از نظر خواص مکانیکی گزینه مناسب‌تری به‌عنوان پرکننده در جوشکاری فولاد زنگ‌نزن است.

کلمات کلیدی: آلیاژ آنتروپی بالا (HEA)، فلزپرکننده، جوشکاری، خواص مکانیکی

### ۱- مقدمه

آلیاژهای با آنتروپی بالا دسته‌ای از مواد مهندسی هستند که از ترکیب تقریباً هم‌اتمی چهار یا بیشتر عنصر اصلی تشکیل می‌شوند بر خلاف آلیاژهای سنتی که یک یا دو عنصر پایه غالب در آن‌ها وجود دارد، در آلیاژهای آنتروپی بالا نسبت اتمی عناصر اولیه تقریباً برابر بوده و به دلیل اثر آنتروپی اختلاط بالا، تمایل زیادی به تشکیل فازهای محلول جامد (مانند ساختار FCC یا BCC) به جای فازهای بین‌فلزی پیچیده و ترد دارند [۱ و ۲]. استفاده از آلیاژهای با آنتروپی بالا به‌عنوان پرکننده در جوشکاری به دلیل مهندسی ترکیب برای امکان ساختن هم‌زمانی بهبود خواص مکانیکی، پایداری فازی و مقاومت خوردگی جذاب است [۳].

آلیاژهای آنتروپی بالا با روش‌های مختلفی سنتز و مشخصه‌یابی شده‌اند. به‌عنوان مثال، گولر<sup>۱</sup> و همکاران آلیاژ FeCoNiMnCu را از طریق آلیاژکاری مکانیکی ساختند همچنین شن<sup>۲</sup> و همکاران نیز نمونه‌های FeCoNiCrCu را با ذوب‌قوسی تحت اتمسفر محافظ آرگون تهیه کردند [۳ و ۴]. مطالعات اخیراً گزارش کرده‌اند که حضور مس تمایل به جدایش در نواحی بین‌دندریتی و تشکیل مورفولوژی‌های دندریتی را افزایش می‌دهد [۵].

از منظر کاربرد در جوشکاری، ادبیات نشان می‌دهد که آنتروپی بالاها به‌عنوان پرکننده یا آلیاژهای لحیم کاری می‌توانند مزایای گستره چون ذوب کنترل‌شده و مقاومت مکانیکی خوب در محل اتصال را ارائه دهند [۶]، برای نمونه، بریدگس<sup>۳</sup> و همکاران با پرکننده NiMnFeCoCu موفق به لحیم کاری لیزری Inconel718 شدند و استحکام برشی حدود ۲۲۰ مگاپاسکال گزارش

<sup>1</sup> Güler

<sup>2</sup> Shen

<sup>3</sup> Bridges



کردند [۷]، همچنین دژیا لیو<sup>۴</sup> و همکاران سه نوع پودر پرکننده ( $\text{CrFeNi}_2\text{Al}$ ,  $\text{FeCoCrNiMn}$ ,  $\text{CrFeNi}_2\text{Al}$ ) در جوش رسوب لیزری برای اتصال ۳۰۴ به SMA490BW آزمایش کردند؛ پودر  $\text{CrFeNi}_2\text{Al}$  ساختار همگن‌تر در جوش داشت، در حالی دو آلیاژ دیگر جوش‌هایی با سختی و استحکام بالاتر تولید کردند. دژیا لیو و همکاران سیم‌های چندعنصری  $\text{Cr-Ni-Cu-Al}$  را برای جوش TIG ورق‌های ۳۰۴ و Q235 استفاده کردند؛ افزایش Al ریزساختار را به سمت BCC+FCC و تجزیه اسپینودال برده، سختی و استحکام جوش را به‌طور قابل توجهی افزایش داد [۹و۸].

## ۲- روش پژوهش

در این تحقیق از پودرهای عنصری با خلوص ۹۹٪ شامل نیکل (Ni)، آهن (Fe)، کبالت (Co)، منگنز (Mn) و کروم (Cr) به همراه فویل مسی خالص با ضخامت ۱۰۰ میکرون استفاده شده است. پس از توزین مقادیر معین هر یک از عناصر سازنده توسط ترازوی دیجیتالی با دقت ۰.۰۰۱، پودرها باهم مخلوط شده و سپس درون فویل مسی کپسول شدند و برای سنتز آلیاژ آنتروپی بالا عملیات ذوب‌ریزی در کوره قوس تحت خلاء انجام گرفت و ذوب مجدد جهت همگن سازی انجام شد تا نمونه‌های همگن از نظر شیمیایی به وجود آید.

بعد از تولید نمونه اولیه به صورت سکه‌ای دو نمونه از هر آلیاژ برای انجام آزمایش‌های XRF، XRD و همچنین برای متالوگرافی و انجام میکروسکوپی نوری و الکترونی روبشی طبق استاندارد آزمایشگاه برش خورده و تقسیم‌بندی شدند. قسمت اصلی نمونه باقی‌مانده به‌صورت نیم‌دایره برای نورد ارسال شده تا طی ۵ پاس و نرخ کرنش  $0.15^{-1}$  به شکل تسمه تبدیل شوند، پس از نورد و تولید فیلر موردنظر به طول ۱۱ سانتی‌متر و ضخامت یک میلی‌متر فیلرها برای جوشکاری دو ورق فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ مورد استفاده قرار گرفتند.

جوشکاری اتصالات به کمک آلیاژهای پرکننده آنتروپی بالا به روش GTAW با جریان ۹۰ A و با سرعت ۱۴۰ mm/min انجام و سپس روی جوش‌ها برای کاهش تمرکز تنش و افزایش دقت آزمون کشش سنگ زده شدند تا نمونه‌های نهایی جوش به دست آید بعد از آن، برای تولید نمونه تست کشش مطابق ابعاد مورد نظر (جدول ۱) نمونه‌های جوشکاری شده توسط وایرکات برشکاری شدند تا نمونه نهایی به وجود آید.

جدول ۱- مشخصات نمونه کشش

مشخصات	اندازه
ضخامت	4.40 mm
عرض	7.80 mm
مساحت مقطع اولیه	34.32 mm <sup>2</sup>
طول گیج (Lo)	50.00 mm

از قسمت باقی مانده نمونه جوشکاری نمونه متالوگرافی تهیه و میزان تغییرات ریزسختی سنجیده شد. بعد از تهیه نمونه‌های برش خورده تست کشش روی نمونه‌ها انجام گرفت تا میزان خواص کششی جوش حاصل از پرکننده‌های آنتروپی بالا تعیین شود.

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

در ابتدا جهت بررسی انطباق ترکیب واقعی آلیاژ با ترکیب طراحی شده، نتایج آنالیز عنصری نمونه‌ها در جداول ۲ و ۳ ذکر شده است.

<sup>4</sup> D. Luo

جدول ۲- جدول نتیجه آنالیز و تغییرات عناصر آلیاژ FeCoNiCrCu

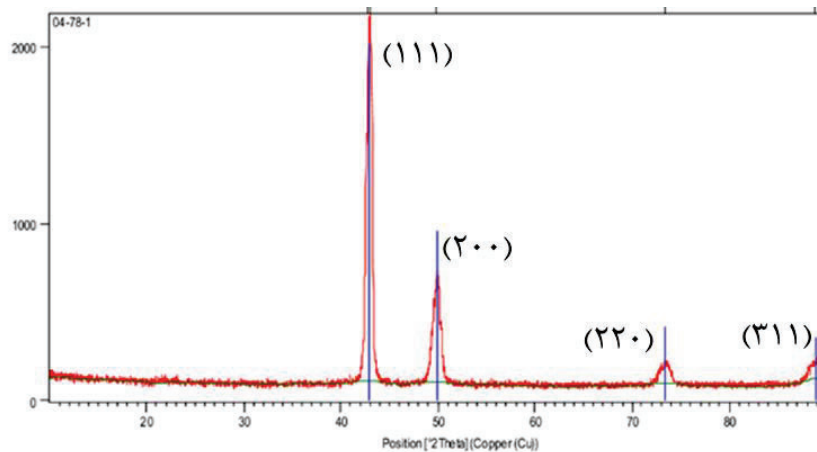
ترکیب شیمیایی (%)	عنصر				
	Cr	Ni	Cu	Fe	Co
درصد اسمی	20	20	20	20	20
درصد حاصل	20.358	18.694	20.594	20.647	19.51
اختلاف	0.358	-1.306	0.594	0.647	-0.49

جدول ۳- جدول نتیجه آنالیز و تغییرات عناصر آلیاژ FeCoNiMnCu

ترکیب شیمیایی (%)	عنصر				
	Mn	Ni	Cu	Fe	Co
درصد اسمی	35	20	20	5	20
درصد حاصل	36.523	17.635	19.943	4.911	19.613
اختلاف	1.523	-2.365	-0.057	-0.089	-0.387

مقایسه نتایج آنالیز با مقادیر موردنظر اولیه برای سنتز که در این جدول آمده است نشان از رضایت بخش بودن این سنتز با توجه به انحرافات کم مقادیر نهایی نسبت به مقادیر مورد محاسبه اولیه دارد.

الگوی پراش پرتو ایکس آلیاژها در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است. بررسی این نتایج نشان موید حضور تک‌فاز در دو آلیاژ است و اثری از حضور فاز ثانویه در هر دوماده بعد از سنتز دیده نمی‌شود. نتایج نشان می‌دهد که فاز مخرب و رسوبات ترد غنی از کروم در آلیاژ آنتروپی بالا حضور قابل تشخیصی ندارد.



شکل ۱- الگو پراش پرتو ایکس FeCoNiMnCu

برای آلیاژ حاوی Mn، پیک‌های قوی مشاهده شده (موقعیت‌های برجسته) در موقعیت‌های  $43.1^\circ$ ،  $49.93^\circ$ ،  $73.37^\circ$ ،  $88.73^\circ$  بوده که بر اساس آنها محاسبه میانگین پارامتر شبکه به قرار زیر است:

$$A \ 3.6395 = a \rightarrow (111) \rightarrow 43.01^\circ$$

$$A \ 3.6501 = a \rightarrow (200) \rightarrow 49.93^\circ$$



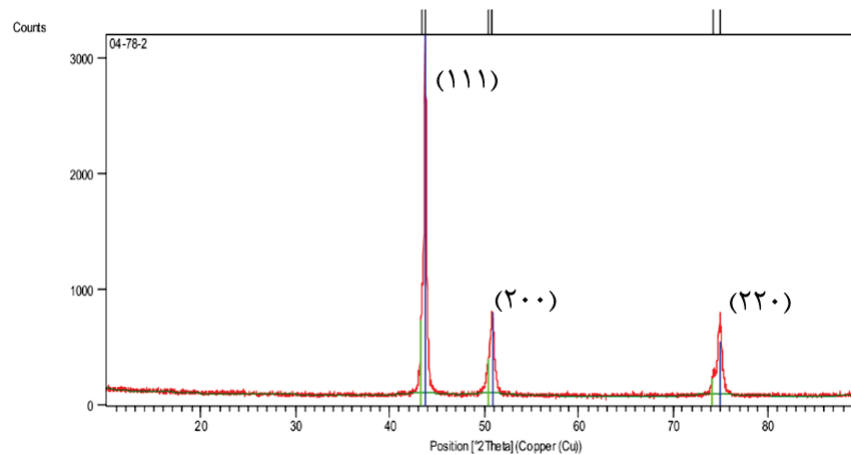
$$A \ 3.6468 = a \rightarrow (220) \rightarrow 73.37^\circ$$

$$A \ 3.6536 = a \rightarrow (311) \rightarrow 88.73^\circ$$

$$a = 3.648 \text{ \AA}$$

الگوی پیک‌ها و مقادیر به‌دست‌آمده بسیار سازگار با یک ساختار FCC تک فاز هستند همچنین مطالعات نشان می‌دهند که ترکیب FeCoNiMnCu یک ساختار محلول جامد تک‌فازی FCC ایجاد می‌کند که پایداری آن تا دماهای بالا حفظ می‌شود (10). Mn در این ترکیب نقش قابل‌توجهی دارد و تثبیت ساختار FCC را تقویت می‌کند. در مقالات تأکید شده که Mn به‌عنوان عنصر کلیدی هم پایداری فاز را افزایش داده و هم باعث افزایش اعوجاج شبکه و افزایش پارامتر شبکه می‌شود [۱۱۰].

الگوی پراش ثبت‌شده برای نمونه FeCoNiCrCu در شکل ۲ نشان می‌دهد که بیشترین شدت پیک‌ها به فاز FCC اختصاص دارد که مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) است. این نتایج منطبق با گزارش باسم<sup>۵</sup> و همکاران است که در آن، آنتروپی بالای FeCoNiCrCu پس از عملیات پودر متالورژی، تنها فاز FCC را با پارامتر شبکه حدود  $3.759 \text{ \AA}$  نشان دادند، علاوه بر این، حضور پیک‌های ضعیف مربوط به Cu(111) است [۱۲].



شکل ۲- الگو پراش پرتو ایکس FeCoNiCrCu

به همین صورت برای آلیاژ حاوی Cr محاسبه میانگین پارامتر شبکه بر اساس پیک‌های شناسایی شده:

$$A \ 3.5793 = a \rightarrow (111) \rightarrow 43.77^\circ$$

$$A \ 3.5809 = a \rightarrow (220) \rightarrow 74.95^\circ$$

$$A \ 3.5870 = a \rightarrow (200) \rightarrow 50.87^\circ$$

$$a = 3.582 \text{ \AA}$$

در نمونه حاضر نیز، با توجه به وجود خطوط مبهم در حوالی زاویه  $(2\theta) 40^\circ-45^\circ$ ، می‌توان وجود مقادیری هرچند بسیار کم (کمتر از مقدار قابل شناسایی توسط XRD در حدود ۰.۵٪) از فاز BCC یا فاز بین‌فلزی Cr-rich را حدس زد. این مشاهدات با نتایج لانگ<sup>۶</sup> و همکاران هم‌راستا است جایی که افزودن مقدار بیشتری از Cu به  $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_x$  سبب تشکیل ساختار دو فازی FCC + BCC و افزایش سختی می‌شود [۱۳].

سختی یکی از مهم‌ترین خواص مکانیکی مواد است که بیانگر مقاومت ماده در برابر تغییر شکل پلاستیک موضعی (معمولاً توسط نفوذ یک جسم سخت نوک‌تیز) می‌باشد. در واقع، هر چه سختی یک ماده بیشتر باشد، آن ماده مقاومت بیشتری در برابر سایش، خراش، تغییر شکل موضعی و نفوذ از خود نشان می‌دهد.

<sup>5</sup> Basem

<sup>6</sup> Long

در این پژوهش، آزمون سختی‌سنجی ویکرز از نمونه‌های بالک اولیه آلیاژها صورت پذیرفت که نتایج آن در جدول ۴ آمده است.

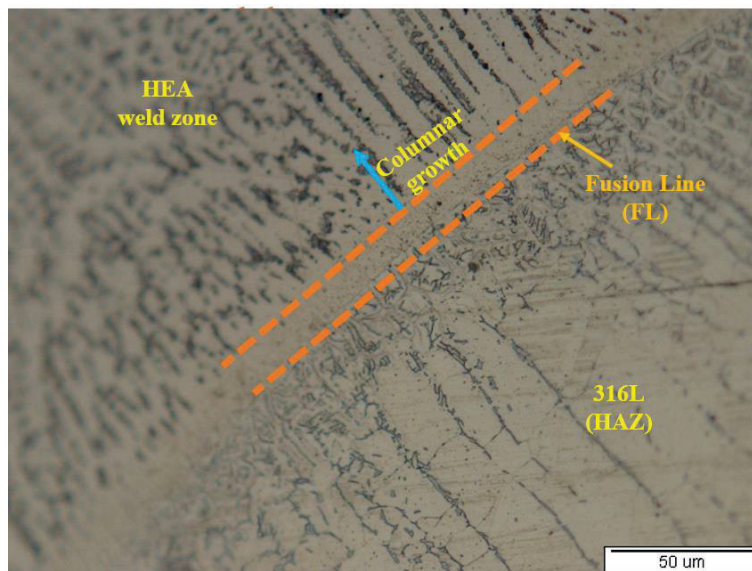
جدول ۴- مقادیر آزمون سختی‌سنجی

انحراف معیار (σ)	سختی میانگین (HV)	مقادیر سختی (HV)	نمونه
±1.9	249.2	252, 248, 250, 247, 249, 249	FeCoNiMnCu
±2.7	238.0	240, 236, 234, 237, 239, 242	FeCoNiCrCu

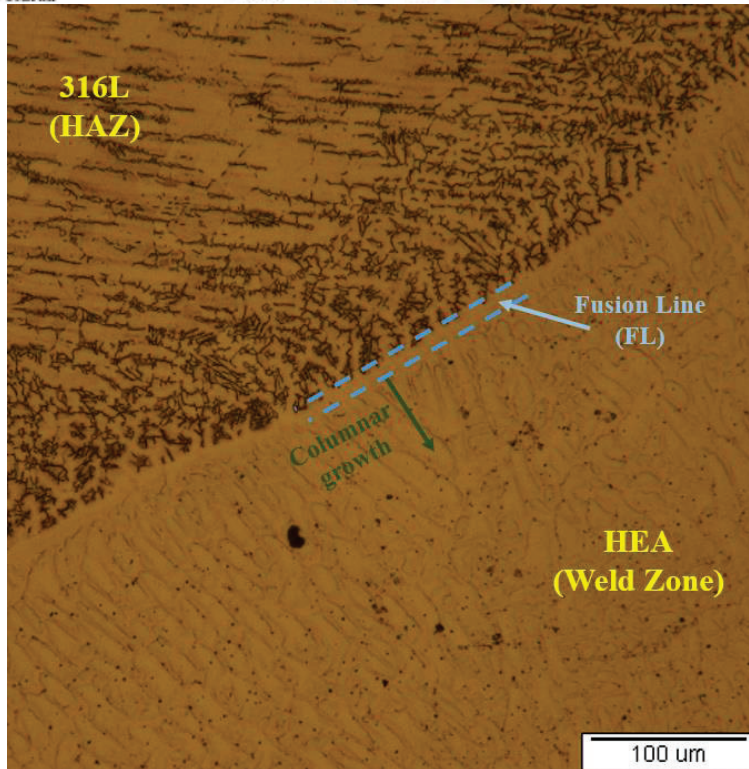
در نتیجه این آزمون می‌توان بیان کرد:

۱. نمونه FeCoNiMnCu سخت‌تر است؛ این موضوع می‌تواند ناشی از حضور عنصر Mn باشد که با ایجاد اعوجاج شبکه‌ای بیشتر، موجب افزایش سختی محلول جامد می‌شود.
۲. مقدار انحراف معیار پایین در هر دو نمونه نشان‌دهنده یکنواختی ریزساختار است، با این تفاوت که نمونه اول توزیع سختی یکنواخت‌تری نسبت به نمونه دوم نشان داده است.

تصاویر ریزساختاری ارائه‌شده در شکل ۳ و شکل ۴، نواحی مختلف اتصال جوش را شامل فلز جوش، ناحیه متأثر از حرارت (HAZ) و فلز پایه نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در فلز جوش ساختار دندریتی جهت‌دار شکل گرفته که ناشی از انجماد سریع حین فرایند جوشکاری است. در مجاورت خط ذوب، رشد دانه‌ها درشت‌تر بوده و مرز دانه‌ها به‌طور واضح‌تر مشاهده می‌شود که ناشی از شیب حرارتی بالا و نرخ سرد شدن کمتر در این ناحیه است. در ناحیه HAZ، تغییرات ریزساختاری شامل رشد دانه‌ها، تبدیل فازها و تغییر در مورفولوژی ریزدانه‌ها قابل تشخیص است که ناشی از قرارگیری در دمایی کمتر از خط ذوب اما کافی برای تغییرات فازی می‌باشد. فلز پایه نیز دارای ساختار اولیه و همگن‌تری است که تحت تأثیر حرارتی فرایند جوشکاری قرار نگرفته است. این تفاوت‌ها در ریزساختار، بیانگر نقش شرایط حرارتی، ترکیب شیمیایی و نرخ سرد شدن در حین جوشکاری بر تحول ریزساختار می‌باشند.

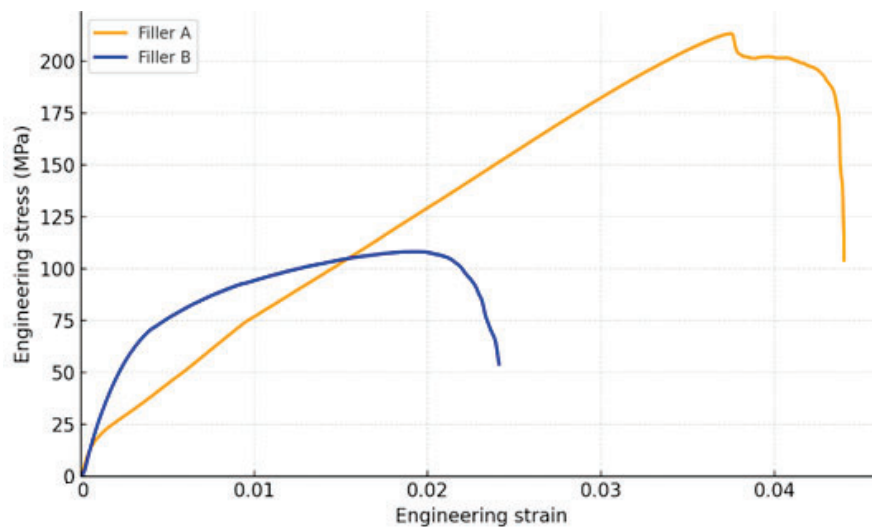


شکل ۳- ریزساختار نوری از فصل مشترک فلز جوش با پرکننده FeCoNiCrCu



شکل ۴- ریزساختار نوری از فصل مشترک فلز جوش با پرکننده FeCoNiMnCu

یکی از مهم‌ترین پارامتریابی‌ها برای جوش بررسی رفتار مکانیکی آن می‌باشد که در این مقاله به بررسی خواص مکانیکی اتصالات از طریق آزمون‌های ریزسختی و کشش پرداخته شده است. نمودار تنش- کرنش حاصل از آزمون کشش اتصالات در شکل ۵ قابل مشاهده است.



شکل ۵- نمودار تنش-کرنش دو نمونه A (FeCoNiMnCu) و B (FeCoNiCrCu)



کمیت‌های مهم قابل برداشت از نمودار تنش-کرنش که در جدول ۵ و ۶ آمده است.

جدول ۵- خواص کششی اتصال ایجاد شده توسط آلیاژ پرکننده حاوی Mn (نمونه A)

پارامتر	مقدار
استحکام کششی ( $\sigma_{UTS}$ )	213.41 MPa
استحکام شکست ( $\sigma_f$ )	104.22 MPa
کرنش شکست ( $\epsilon_f$ )	4.40 %
چقرمگی (Toughness)	5.81 MPa

جدول ۶- خواص کششی اتصال ایجاد شده توسط آلیاژ پرکننده حاوی Cr (نمونه B)

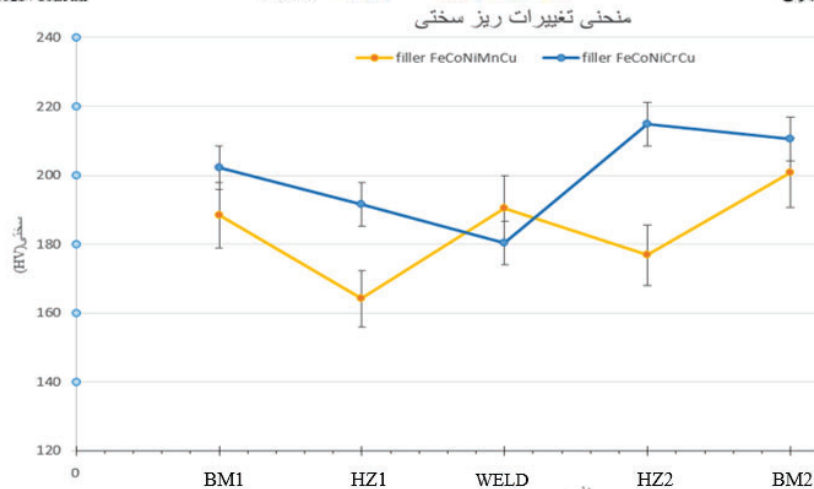
پارامتر	مقدار
استحکام کششی ( $\sigma_{UTS}$ )	108.30 MPa
استحکام شکست ( $\sigma_f$ )	54.02 MPa
کرنش شکست ( $\epsilon_f$ )	2.20 %
چقرمگی (Toughness)	2.14 MPa

برای تفهیم بهتر و درک بالاتر به مقایسه نتایج می‌پردازیم:

(۱) ترکیب فیلر A محتوای بالای Mn همراه با (Co/Ni/Cu) موجب اختلاف اندازه اتمی و اعوجاج شبکه قوی‌تری نسبت به ترکیب نزدیک به هم اتمی Fe-Cr-Co-Ni-Cu در فیلر B می‌شود. این اعوجاج شبکه مانع حرکت ناپیوسته نابجایی شده و تنش سیلان را افزایش می‌دهد در نتیجه سازگاری با UTS بالای فیلر A دارد.

(۲) نمونه B مدول الاستیک و تنش سیلان بالاتری نسبت به نمونه A دارد و همین باعث نمایش رفتار ترد تری از نمونه B شده در مقابل نمونه A رفتاری متناسب‌تر از ترکیب استحکام بالا و چقرمگی ارائه میدهد.

در تست تغییرات ریزسختی از ناحیه جوش (شکل ۶) نتایج ریزسختی در عرض مقطع اتصال نشان داد که استفاده از فیلر منگنزدار منجر به سختی بیشتری در ناحیه جوش نسبت به نمونه کرم‌دار شد. این افزایش سختی را می‌توان به افزایش پارامتر شبکه حاصل از حضور Mn و توزیع یکنواخت‌تر آن در ماتریس جوش نسبت داد، امری که در نهایت به استحکام و ظرفیت تغییر شکل بالاتر در آزمون کشش نیز منجر شد. در مقابل، اگرچه فیلر Cr دار در نواحی متأثر از حرارت سختی بالاتری نشان می‌دهد، اما این مقدار اختلاف سختی با ناحیه جوش یکنواختی کمتری دارید که احتمالاً باعث ایجاد رفتار مکانیکی تردتر و کاهش کرنش شکست شده‌اند. بنابراین، مقایسه دو فیلر نشان می‌دهد که سختی بالاتر نمونه منگنزدار در ناحیه جوش ارتباط مستقیم با عملکرد مکانیکی مطلوب‌تر در ناحیه جوش دارد. این نتایج نقش تعیین‌کننده نوع عنصر اصلی تقویت‌کننده در آلیاژهای انتروپیی بالا را در کنترل همزمان سختی و چقرمگی ناحیه جوش برجسته می‌کند.



شکل ۶- نمودار تغییرات ریزسختی در مقطع عرضی اتصالات

### نتیجه گیری

(۱) آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد هر دو آلیاژ عمدتاً در فاز مکعب و جوه مرکزپر (FCC) قرار دارند. نتایج طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) نیز تأیید کرد که ترکیب شیمیایی هر دو نمونه مطابق با نسبت‌های عناصر طراحی شده می‌باشد.

(۲) مقایسه دو ریزساختار نشان می‌دهد که نمونه FeCoNiCrCu دارای یک مرز ذوب (FL) باریک‌تر و واضح‌تر، رشد ستونی منظم‌تر و ریزساختار فشرده‌تر در ناحیه جوش است. در مقابل، نمونه FeCoNiMnCu یک مرز ذوب پهن‌تر، رشد ستونی پراکنده‌تر و دندریتهای درشت‌تر را نشان می‌دهد. علاوه بر این، ساختار ناحیه HAZ در نمونه‌ی اول آشفته‌تر بوده در حالی که در نمونه‌ی دوم یکنواخت‌تر به نظر می‌رسد. این تفاوت‌ها نشان می‌دهد که رفتار انجماد و کیفیت اتصال در دو ترکیب HEA متفاوت است و نمونه FeCoNiMnCu از نظر ظاهر ریزساختاری اتصال همگن‌تر و ساختار جهت‌دارتر دارد.

(۳) بررسی‌های مکانیکی (آزمون‌های کشش و سختی) نشان داد که آلیاژ FeCoNiCrCu از استحکام تسلیم و مقاومت کششی بالاتر ولی شکل‌پذیری پایین‌تری نسبت به FeCoNiMnCu برخوردار است. همچنین آزمون سختی این نشان دهنده این موضوع بودند که سختی موضعی در ناحیه جوش برای آلیاژ منگن‌دار بالاتر بود.

یافته‌های این تحقیق نه تنها رابطه کمی میان ترکیب شیمیایی، تغییرات شبکه بلوری و خواص عملکردی اتصال را روشن می‌سازد، بلکه مبنای تجربی قابل اتکایی برای طراحی و بهینه‌سازی فیله‌های جوشکاری صنعتی مبتنی بر آلیاژهای با آنترابی بالا فراهم می‌آورد و راهنمایی‌های سازنده‌ای برای انتخاب فیله بر اساس نیازمندی‌های عملکردی در کاربردهای مهندسی ارائه می‌دهد.



#### ۴- مراجع

- 1- J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Tsau, S.-Y. Chang, "Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes", *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299–303, 2004.
- 2- B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent, "Microstructural Development in Equiatomic Multicomponent Alloys", *Materials Science and Engineering A*, 375–377, 213–218, 2004.
- 3- Ömer Güler, Telem Şimşek, Tuncay Şimşek, Ertan Evin, Duygu Sen Baykal, Ghada ALMisned, H. O. Tekin, "Designing a novel FeCoNiMnCu high-entropy Alloy: Synthesis, structural evolution, magnetic behavior, and radiation shielding performance", *Radiation Physics and Chemistry*, 238, 113211, 2026.
- 4- Y.-A. Shen, C.-M. Lin, J. Li, R. Gao, H. Nishikawa, "Suppressed Growth of (Fe, Cr, Co, Ni, Cu)Sn<sub>2</sub> Intermetallic Compound at Interface between Sn-3.0Ag-0.5Cu Solder and FeCoNiCrCu<sub>0.5</sub> Substrate during Solid-State Aging", *Scientific Reports*, 9, 10210, 2019.
- 5- S. Mukanov, P. Loginov, A. Fedotov, M. Bychkova, M. Antonyuk, E. Levashov, "The Effect of Copper on the Microstructure, Wear and Corrosion Resistance of CoCrCuFeNi High-Entropy Alloys Manufactured by Powder Metallurgy", *Materials*, 16, 1178, 2023.
- 6- D. Luo, Y. Xiao, L. Hardwick, R. Snell, M. Way, X. S. Morell, F. Livera, N. Ludford, C. Panwisawas, H. Dong, R. Goodall, "High Entropy Alloys as Filler Metals for Joining", *Entropy*, 23, 78, 2021.
- 7- D. Bridges, S. Zhang, S. Lang, M. Gao, Z. Yu, Z. Feng, A. Hu, "Laser Brazing of a Nickel-Based Superalloy Using a NiMnFeCoCu High-Entropy Alloy Filler Metal", *Materials Letters*, 215, 11–14, 2018.
- 8- D. Liu, X. Zha, W. Wang, J. Zhang, et al., "Microstructure and Mechanical Properties of Welded Joints of Stainless Steel Clad Sheets Using Cr–Ni–Cu–Al Multi-Principal Filler Wires", *Journal of Materials Processing Technology*, 315, 118944, 2023.
- 9- D. Liu, J. Zhang, X. Zha, W. Wang, "Dissimilar Metal Joining of 304 Stainless Steel to SMA490BW Steel Using the Filler Metal Powders with a High-Entropy Design", *Journal of Manufacturing Processes*, 43, 105–117, 2019.
- 10- Z. Rao, B. Dutta, F. Körmann, W. Lu, X. Zhou, C. Liu, A. K. da Silva, U. Wiedwald, M. Spasova, M. Farle, D. Ponge, B. Gault, J. Neugebauer, D. Raabe, Z. Li, "Beyond Solid Solution High-Entropy Alloys: Tailoring Magnetic Properties via Spinodal Decomposition", *Advanced Functional Materials*, 31(7), 2007668, 2021.
- 11- H. Yang, "Impact of Mn Alloying on Phase Stabilities, Magnetic Properties and Electronic Structures in Fe-based alloys", *Materials*, 16(20), 6679, 2023.
- 12- A. Basem, M. A. Hassan, O. A. Elkady, Y. A. El-Shekeil, S. Bendoukha, N. Barhoumi, H. A. Refaey, A. Elsheikh, "Characterization of FeCoNiCr high-entropy alloys manufactured by powder metallurgy technique", *Journal of Materials Research and Technology*, 30, 88–100, 2024.
- 13- Y. Long, et al., "Fine-Grained FeCoNi(CuAl)<sub>x</sub> High Entropy Alloys: Phase Transformation, Microstructure Evolution and Mechanical Properties", *Frontiers in Materials*, 7, 537812 (article number), 2020.

## بررسی تجربی اثر شوک‌دهی لیزری بر تنش پسماند و رفتار خستگی سوپرآلیاژ پایه نیکل اینکونل ۷۳۸

میثم بختیاری<sup>۱</sup>، امین حافظی<sup>۲</sup>، مجید سیدصالحی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>- دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی.

<sup>۲</sup>- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

<sup>۳</sup>- دانشیار گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی.

seyedsalehi@kntu.ac.ir

### چکیده

خستگی یکی از مهم‌ترین عوامل شکست قطعات فلزی در صنایع مختلف به شمار می‌رود. از مؤثرترین روش‌ها برای بهبود عملکرد مکانیکی این قطعات، ایجاد تنش‌های پسماند فشاری در سطح آن‌ها است. فرآیند شوک‌دهی لیزری با استفاده از موج‌های شوک ناشی از پالس لیزر، قادر به ایجاد تنش‌های فشاری است. در این پژوهش، تأثیر شوک‌دهی لیزری بر تنش پسماند و خواص مکانیکی سوپرآلیاژ نیکل پایه Inconel-738 مورد بررسی قرار گرفت. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، اثر چگالی توان لیزر با هدف دستیابی به بیشترین تنش فشاری ارزیابی شد. اندازه‌گیری تنش پسماند به روش پراش پرتو ایکس (XRD) انجام گرفت و نتایج نشان داد که افزایش چگالی توان از ۴ به ۸ گیگاوات بر سانتی‌متر مربع، تنش پسماند به حدود ۴۰۲ MPa رسید که با افزایش ۲.۴ برابری تنش فشاری پسماند مواجه شد. همچنین این فرآیند سبب افزایش محسوس سختی سطحی و بهبود عمر خستگی تا حدود شش برابر شده است.

کلمات کلیدی: شوک‌دهی لیزری، تنش پسماند، سوپر آلیاژ پایه نیکل، عمر خستگی.

### ۱- مقدمه

سوپرآلیاژها گروهی از آلیاژهای مقاوم در برابر حرارت، خوردگی و اکسیداسیون هستند که به طور کلی در سه خانواده‌ی پایه نیکل، نیکل-آهن و پایه کبالت تقسیم‌بندی می‌شوند [۱، ۲]. در میان آن‌ها، سوپرآلیاژهای پایه نیکل به دلیل ترکیب پیچیده و خواص ممتاز خود، بیشترین کاربرد را در قطعاتی دارند که تحت شرایط دمایی و تنش‌ی بسیار بالا کار می‌کنند [۳، ۴]. این آلیاژها به‌واسطه‌ی پایداری حرارتی، استحکام بالا در دماهای زیاد، چقرمگی مناسب و مقاومت عالی در برابر خوردگی و اکسیداسیون، به ویژه در ساخت پره‌های توربین گازی، تجهیزات هوایی و اجزای نیروگاهی به‌کار می‌روند [۵]. از میان این آلیاژها، Inconel 738 به عنوان یکی از مهم‌ترین سوپرآلیاژهای ریختگی پایه نیکل، در توربین‌های هوایی و صنعتی به طور گسترده استفاده می‌شود [۶، ۷].

از آنجا که قطعات در معرض تنش‌های مکانیکی تناوبی و دمای بالا قرار دارند، خستگی مکانیکی یکی از اصلی‌ترین عوامل تخریب و شکست این قطعات محسوب می‌شود [۸]. ترک‌های خستگی معمولاً از سطح آغاز شده و با تمرکز تنش در نواحی آسیب‌دیده گسترش می‌یابند. از این‌رو، بهبود خواص و کیفیت سطحی نقشی تعیین‌کننده در افزایش عمر خستگی قطعات دارد. یکی از راهکارهای مؤثر برای بهبود رفتار خستگی، ایجاد تنش‌های پسماند فشاری در سطح قطعه است که با مقابله با تنش‌های کششی ناشی از بارگذاری، مانع از رشد ترک‌های خستگی می‌شود [۹]. روش‌های متنوعی برای این منظور وجود دارد، اما در میان آن‌ها، فرآیند شوک‌دهی لیزری (Laser Shock Peening) به عنوان روشی پیشرفته و بسیار کارآمد شناخته می‌شود [۱۰]. این فرآیند با بهره‌گیری از پالس‌های لیزر پراورزی، امواج ضربه‌ای با فشار بسیار زیاد در سطح ماده ایجاد می‌کند و از این طریق باعث سخت‌کاری سطح، افزایش استحکام و القای تنش پسماند فشاری در عمق بیشتری نسبت به روش‌های متداول می‌شود [۱۱، ۱۲]. در فرآیند شوک‌دهی لیزری، پالس‌های لیزر با انرژی بالا موجب تشکیل پلازما در سطح قطعه و ایجاد امواج ضربه‌ای

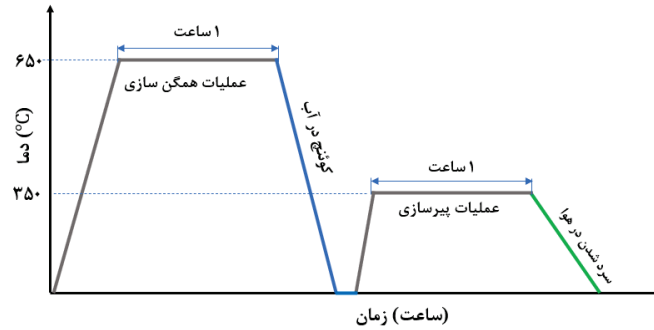
با فشار بسیار زیاد می‌شوند [۱۳]. این امواج با نفوذ در ماده، تغییر شکل پلاستیک شدیدی در لایه‌های سطحی ایجاد کرده و در نتیجه سختی و تنش پسماند فشاری را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهند. پن و همکاران [۱۴] به بررسی اثر شوک‌دهی لیزری بر روی یک سوپرآلیاژ پایه نیکل که به روش متالورژی پودر تهیه شده بود پرداختند و توانستند تنش پسماند فشاری در حدود ۷۷۰ مگاپاسکال با کمک چگالی توان  $6.6 \text{ GW/cm}^2$  در قطعه ایجاد کنند. آنها نشان دادند که عمق تنش‌های پسماند فشاری رابطه مستقیمی با چگالی توان دارد و با افزایش چگالی توان از  $4.7 \text{ GW/cm}^2$  به  $6.6 \text{ GW/cm}^2$  حداکثر عمق تنش‌های پسماند فشاری از ۶۰۰ به ۷۵۰ میکرومتر افزایش یافت. ملکی و همکاران [۱۵] توانستند به کمک فشار موج ناشی از شوک‌دهی لیزری مقادیر بالایی از تنش‌های پسماند فشاری را تا عمق ۱۵۰۰ میکرومتر در یک قطعه از جنس سوپرآلیاژ اینکونل ۷۱۸ ایجاد کنند که منجر به دور شدن تنش‌های پسماند کششی از نزدیکی سطح شده و قطعه توانست تنش‌های کاری بیشتری را تحمل کند.

تاکنون بخش عمده‌ای از مطالعات در زمینه‌ی فرآیند شوک‌دهی لیزری بر بررسی رفتار مکانیکی سوپرآلیاژهای پایه نیکل و تأثیر آن بر بهبود عمر خستگی متمرکز بوده است، با این حال اطلاعات جامع در خصوص اثر پارامترهای فرآیند بر خواص مکانیکی و توزیع تنش پسماند هنوز محدود است. در این پژوهش، فرآیند شوک‌دهی لیزری بر روی سوپرآلیاژ Inconel 738 به منظور ارزیابی اثر چگالی لیزر و بررسی اثر آن بر تنش پسماند، سختی سطحی و عمر خستگی در دمای محیط مورد مطالعه قرار گرفته است.

## ۲- روش پژوهش

نمونه‌های آلیاژ Inconel 738 از میله‌ای به طول ۱۲۰ میلی‌متر و قطر ۲۰ میلی‌متر تهیه شدند. پس از عملیات ماشین‌کاری، به منظور رفع تنش‌های پسماند ایجادشده در حین ماشین‌کاری، عملیات حرارتی مطابق شکل ۱ انجام شد. در نهایت، سطح نمونه‌ها پولیش شد تا زبری سطحی آن‌ها به حداقل مقدار خود برسد. این نمونه‌ها پس از آماده‌سازی سطحی برای انجام فرآیند شوک‌دهی لیزری مورد استفاده قرار گرفتند. جهت محافظت سطح از پلاسما و جذب بهتر پرتو لیزر، از پوشش محافظ روی سطح استفاده می‌شود. در منابع این پوشش محافظ با عنوان رنگ سیاه، ورقه آلومینیوم و سایر مواد بیان شده است [۱۱]. پس از بررسی‌های عمیق مشخص شد که نوار چسب، میزان بالایی از انرژی لیزر را جذب و از اثرات لیزر بر نمونه‌ها کاسته و باعث برهم‌زدن نتایج آزمایش شده و اثرات نامطلوب ایجاد می‌کند. از اینرو همان‌طور که در منابع نیز پیشنهاد شده بود استفاده از رنگ سیاه تجاری مناسب‌تر می‌باشد به طوری که یک لایه رنگی به ضخامت با ضخامت تقریباً ۹۰ میکرومتر روی سطح نمونه‌ها ایجاد گردید. جهت شوک‌دهی لیزری نمونه‌ها از لیزری استفاده شد که توانایی ایجاد چگالی توان لازم جهت اعمال فشار مناسب به سطح آلیاژ را داشته باشد. برای این منظور از یک چشمه لیزری Nd:YAG که مشخصات آن در جدول ۱ است استفاده گردید. همچنین تصویری از تجهیزات مورد استفاده در فرآیند شوک‌دهی لیزری به همراه الگوی اعمال ضربات شوک لیزر در شکل ۲ نمایش داده شده است.

در این پژوهش چگالی توان لیزر به عنوان متغیر در نظر گرفته شده و میزان تنش پسماند و خواص مکانیکی ماده پس از فرآیند شوک‌دهی لیزری ارزیابی شد. برای یک شوک‌دهی مناسب و اعمال اثر بهینه روی یک آلیاژ نیاز است که فشار اوج پلاسما اعمالی بر روی آن بالاتر از ۲ HEL و در صورت امکان بین ۲.۵-۲ HEL باشد [۱۶]. با توجه به استحکام تسلیم ماده و در صورتی که چگالی توان فرآیند بر روی  $4 \text{ GW/cm}^2$ ، ۶ و ۸ تنظیم گردد، مقدار فشار پلاسما اعمالی باید ۳.۵، ۴.۵ و ۵.۵ گیگاپاسکال باشد. لازم به ذکر است که در تمامی آزمایش‌ها مقدار عرض پالس ( $\tau$ ) ثابت و برابر با ۱۰ نانو ثانیه می‌باشد. درصد هم‌پوشانی لکه‌های اثر لیزر با قطر ۲ میلی‌متر، ۳۳ درصد در نظر گرفته شد. دیگر عامل مورد استفاده به صورت ثابت برای آزمایش، لایه‌ی محدود کننده است. آب علاوه بر ارزان و در دسترس بودن به خاطر سیالیت مناسب جهت لایه شفاف استفاده گردید. آب به عنوان لایه‌ی شفاف در تحقیقات گوناگون و هم در صنعت به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. بر همین اساس یک لایه آب به ضخامت ۱ الی ۲ میلی‌متر بر روی سطح نمونه‌ها برای افزایش فشار موج ضربه‌ای تولید شده از پلاسما استفاده شد.

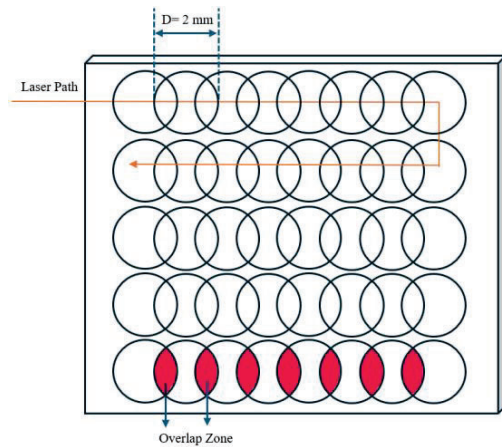


شکل ۱- شماتیکی از مراحل عملیات حرارتی انجام شده بر روی نمونه‌ها.

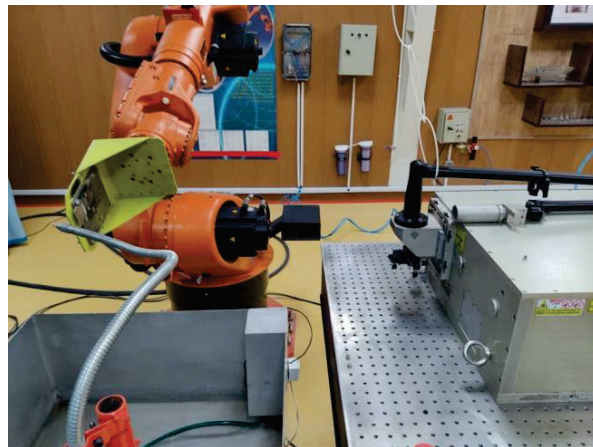
برای اندازه‌گیری تنش پسماند به روش پراش پرتو ایکس از تکنیک  $\sin^2 \psi$  استفاده گردید. برای این منظور دستگاه PANalytical `Pert pro MPD مجهز به منبع  $CuK\alpha_1$  (۱.۵۴ آنگستروم) به کار گرفته شد. همچنین جهت انجام این آنالیز لوله اشعه ایکس در ولتاژ ۴۵ کیلو ولت و جریان ۴۰ میلی آمپر مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی تاثیر شوکدهی لیزری بر عمرخستگی این آلیاژ در دمای اتاق، آزمون خستگی پرچرخه چهار نقطه دورانی قبل و بعد از شوکدهی بر روی نمونه‌های خستگی ساخته شده انجام شد. در این آزمون‌ها تعداد سیکل بار متناوب تا شکست بر حسب تنش وارد شده  $(0.7\sigma_y)$  به نمونه اندازه‌گیری می‌گردد. شکل و اندازه‌ی نمونه‌های تست شده در این آزمون بر طبق استاندارد ASTM-E606 انتخاب گردید [۱۷]. در این پژوهش به منظور بررسی تغییرات سختی از نمونه‌ها در راستای عمق ریز سختی‌سنجی به عمل آمد. جهت انجام این آزمون از روش سختی‌سنجی ویکرز استفاده گردید که در آن بار اعمالی به وسیله یک هرم مربع القاعده به سطح نمونه اعمال می‌گردد. سختی‌سنجی با دستگاه سختی‌سنجی یونیورسال انجام شد. مقیاس مورد استفاده در سختی‌سنجی ویکرز با نیروی ۲۰۰ گرم با فرورونده الماس انتخاب شد.

جدول ۱- مشخصات لیزر استفاده شده در فرآیند شوکدهی لیزر

نوع لیزر	توان متوسط (W)	انرژی پالس (J)	طول موج (nm)	فرکانس (Hz)	قطر باریکه لیزر (mm)
Nd:YAG	۳۰	۲	۱۰۶۴	۲۰	۱-۱۲



(ب)

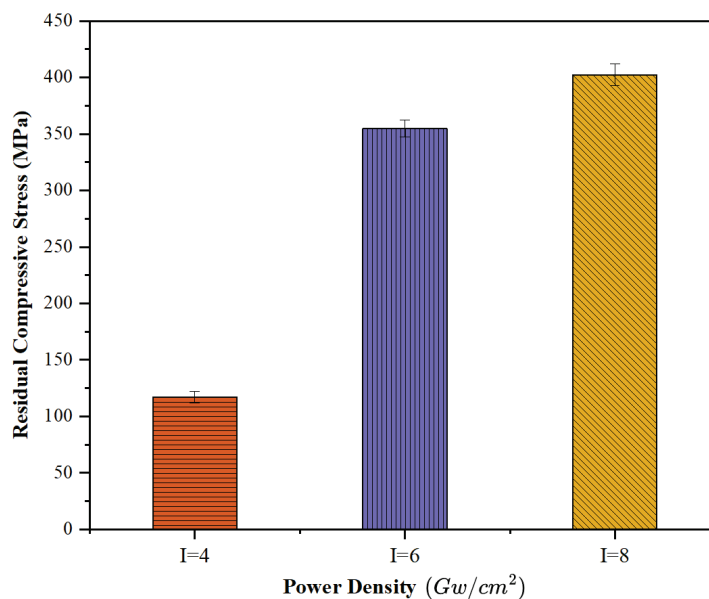


(الف)

شکل ۲- (الف) دستگاه لیزر مورد استفاده جهت شوکدهی لیزر در این تحقیق و (ب) الگوی مسیر شوکدهی لیزری با هم‌پوشانی ۳۳ درصد.

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

تغییرات تنش پسماند سطحی در چگالی توان ۴، ۶ و ۸ گیگاوات بر سانتی‌متر مربع و نرخ همپوشانی ۳۳ درصدی در شکل ۳ آورده شده است. در ابتدا همانطور که در شکل ۳ نیز مشاهده می‌شود، تنش پسماند فشاری ایجاد شده در چگالی توان ۴ گیگاوات بر سانتی‌متر مربع  $117 \text{ MPa}$  می‌باشد. با افزایش چگالی توان از ۴ به ۶ گیگاوات بر سانتی‌متر مربع، تنش پسماند فشاری سطحی ۲۰۶ درصد افزایش یافته و به  $355 \text{ MPa}$  - مگاپاسکال رسیده است. بر اساس شکل ۲ در اثر فرآیند شوک‌دهی لیزری با افزایش چگالی توان لیزر در فرآیند شوک‌دهی لیزری ۸ گیگاوات بر سانتی‌متر مربع تنش پسماند فشاری به  $402 \text{ MPa}$  - مگاپاسکال رسیده که به ترتیب افزایش ۲۴۳ درصدی و ۱۳ درصدی نسبت به چگالی‌های توان ۴ و ۶ گیگاوات بر سانتی‌متر مربعی داشته است. در واقع دلیل افزایش تنش پسماند ناشی از افزایش چگالی توان لیزر از ۴ به ۶ و ۸ گیگاوات بر سانتی‌متر مربع، این است که شدت موج شوک تولید شده در اثر پلاسما افزایش می‌یابد و فشار قله‌ای بالاتری به سطح نمونه وارد می‌شود. این افزایش فشار موجب تغییر شکل پلاستیک شدیدتر در لایه‌های زیرسطحی و تراکم بیشتر می‌گردد. در نتیجه، حجم ناحیه‌ای که در آن کرنش پلاستیک رخ می‌دهد گسترش یافته و تنش‌های پسماند فشاری با مقدار و عمق بیشتری در ساختار آلیاژ آلفا می‌شوند. همچنین، افزایش نرخ کرنش ناشی از پالس‌های پراثرتری، مانع از بازآرایی نابجایی‌ها شده و پایداری این تنش‌های فشاری را در سطح و زیرسطح بهبود می‌دهد. نتایج بدست آمده با نتایج به دست آمده در دیگر تحقیقات همخوانی دارد [۱۸، ۱۹].



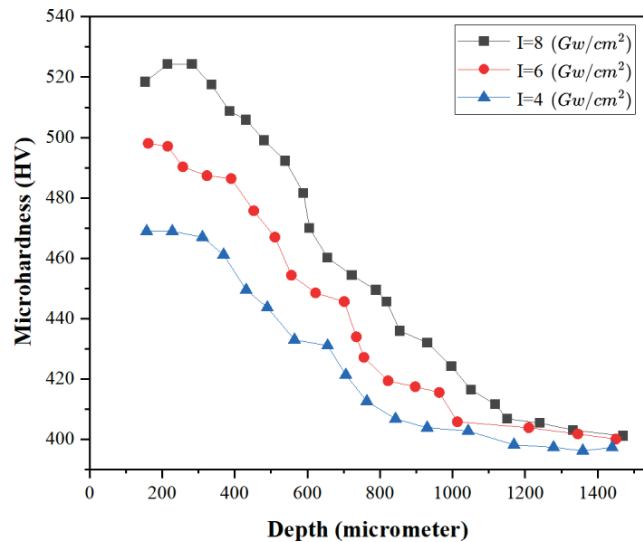
شکل ۳- مقادیر تنش پسماند سطحی در اثر فرآیند شوک‌دهی لیزری در چگالی‌های توان متفاوت.

به منظور ثبت هرگونه افزایش استحکام به خصوص سختی سطح ناشی از فرآیند شوک‌دهی لیزری، سختی سطح نمونه‌ها قبل و پس از فرآیند شوک‌دهی لیزری اندازه‌گیری شد که مقادیر آن‌ها در جدول ۲ گزارش شده است. نتایج سختی نشان می‌دهد که افزایش قابل توجهی (حداکثر ۱۹٪) در مقدار سختی سطح نمونه پس از فرآیند شوک‌دهی لیزری در چگالی توان ۸ گیگاوات بر سانتی‌متر مربع حاصل شده است. علت این امر این است که بر اثر شوک‌های لیزری با چگالی توان بالا، تغییر شکل پلاستیک شدیدی در سطح نمونه حین فرآیند شوک‌دهی لیزری ایجاد می‌شود که می‌تواند موجب افزایش چگالی نابجایی‌ها در سطح نمونه گردد. از آنجا که موج شوک لیزری در عمق نمونه نیز نفوذ می‌کند بررسی‌های سختی‌سنجی در راستای موج انتشار یافته نیز

اهمیت دارد. در شکل ۴ مقادیر توزیع سختی نمونه شوک‌دهی لیزری شده در راستای عمق ماده نشان داده شده است. بر اساس شکل ۴ مشاهده می‌شود که مقدار سختی برای هر چگالی توان استفاده شده، در سطح نمونه بیشترین بوده و با افزایش فاصله از سطح کاهش می‌یابد تا در نهایت در عمق حدود ۱.۴ میلی‌متری ثابت می‌شود. در فرآیند شوک‌دهی لیزری تغییر شکل پلاستیک و کرنش اعمالی به ماده یک ماهیت گرادیانی دارد. فشار و شوک اعمالی به ماده در سطح بیشترین مقدار ممکن بوده و به دلیل ماهیت میرایی موج، با افزایش مسیر حرکت موج در ماده از اثر شوک کاهش می‌یابد. همین امر موجب کاهش کرنش اعمالی به ماده و در نتیجه کاهش سختی با افزایش عمق نمونه است.

جدول ۲- سختی سطح نمونه‌ها قبل و بعد از فرآیند شوک‌دهی لیزری

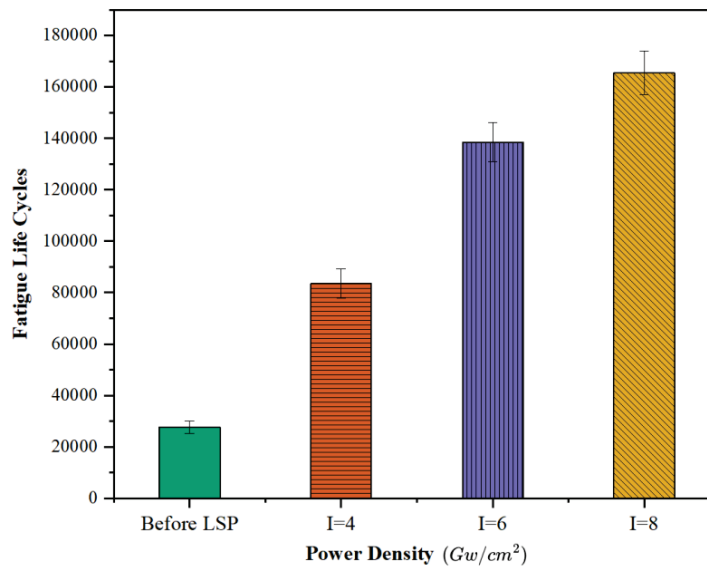
نمونه‌های شوک‌دهی شده			نمونه خام	نمونه سختی (ویکرز)
$I = 8 \text{ Gw/cm}^2$	$I = 6 \text{ Gw/cm}^2$	$I = 4 \text{ Gw/cm}^2$		
$519.4 \pm 1.5$	$494.8 \pm 1.2$	$462.5 \pm 2.4$	$436.2 \pm 2.1$	



شکل ۴- نمودار توزیع سختی در راستای عمق نمونه پس از فرآیند شوک. دهی لیزری با چگالی توان متفاوت.

در شکل ۵، مقایسه بین عمر خستگی نمونه قبل و بعد از فرآیند شوک‌دهی لیزری نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، نمونه شوکی‌دهی نشده در یک بارگذاری ثابت حدود ۲۸ هزار سیکل عمر خستگی را پشت سر گذاشت و نمونه‌های شوک‌دهی شده با چگالی توان ۴ گیگاوات بر سانتی‌متر مربع در حدود ۸۴ هزار سیکل عمر خستگی از خود نشان داد. از سوی دیگر با افزایش ۵۰ و ۱۰۰ درصدی چگالی توان لیزر، عمر خستگی به ترتیب ۵۵ و ۹۰ درصد نسبت به چگالی توان ۴ گیگاوات بر سانتی‌متر مربع بهبود یافت. با افزایش چگالی توان لیزر از ۴ به ۶ و ۸ گیگاوات بر سانتی‌متر مربع، شدت موج شوک افزایش یافته و منجر به تغییر شکل پلاستیک شدیدتر در لایه‌های سطحی و زیرسطحی آلیاژ مورد بررسی می‌شود. این تغییر شکل سبب افزایش چگالی نابی‌های و کارسختی موضعی شده و به دنبال آن تنش‌های پسماند فشاری عمیق‌تر و با مقدار بالاتر در سطح ایجاد می‌گردند. چنین تنش‌هایی با مقابله در برابر تنش‌های کششی اعمالی در حین بارگذاری، باعث تأخیر در جوانه‌زنی ترک‌های خستگی و کاهش نرخ رشد ترک در سیکل‌های متناوب می‌شوند [۲۰]. در نتیجه، با افزایش چگالی توان و استحکام سطحی ناشی از کارسختی، مقاومت آلیاژ در برابر خستگی به طور محسوسی بهبود می‌یابد. در این پروژه اثر شوک‌دهی لیزری بر تنش پسماند و رفتار خستگی سوپرآلیاژ پایه نیکل اینکونل ۷۳۸ مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین نشان داده شد که شوک‌دهی لیزری تحت چگالی‌های توان متفاوت باعث افزایش سختی سطحی و عمقی ماده

می‌شود. افزایش چگالی توان در شوک‌دهی لیزری منجر به افزایش کار سرد اعمالی و تنش پسماند فشاری ایجاد شده در قطعه می‌گردد. بر اساس نتایج حاضر، بهترین مقدار چگالی توان ۸ گیگاوات بر سانتی‌متر مربع و بهترین مقدار همپوشانی ۳۳ درصد می‌باشد که موج شوک حاصل از آن می‌تواند از طریق ایجاد یک چگالی مناسب از نابیایی‌ها، تنش پسماند فشاری در حدود (۴۰۲- مگاپاسکال) را بدون ذوب سطحی در قطعه ایجاد کند. براساس نتایج حاصل از آزمون‌های مکانیکی از جمله سختی‌سنجی و خستگی، مشاهده شد که نمونه شوک‌دهی شده به دلیل داشتن پسماند فشاری در نزدیکی سطح، افزایش چگالی نابیایی‌ها و اصلاح دانه، از استحکام سطح بالاتری برخوردار است. این موضوع موجب کاهش مکان‌های مستعد جهت جوانه‌زنی ترک و در نهایت افزایش عمر خستگی تا حدود ۶ برابر نمونه اولیه گردید.



شکل ۵- مقایسه عمر خستگی قبل و بعد از فرآیند شوک‌دهی لیزری.

#### ۴- مراجع

- Pollock, T.M., S.J.J.o.p. Tin, and power, *Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties*. 2006. **22**(2): p. 361-374.
- Selvaraj, S.K., et al., *Recent advancements in the field of Ni-based superalloys*. 2021. **2021**(1): p. 9723450.
- Wang, J., et al., *Effect mechanism and equivalent model of surface roughness on fatigue behavior of nickel-based single crystal superalloy*. 2019. **125**: p. 101-111.
- Akca, E. and A.J.P.E.N.S. Gürsel, *A review on superalloys and IN718 nickel-based INCONEL superalloy*. 2015. **3**(1): p. 15-27.
- Pollock, T.M.J.N.m., *Alloy design for aircraft engines*. 2016. **15**(8): p. 809-815.
- Egbewande, A.T., R. Buckson, and O.A.J.M.c. Ojo, *Analysis of laser beam weldability of Inconel 738 superalloy*. 2010. **61**(5): p. 569-574.
- Lee, D., et al., *Thermo mechanical fatigue life prediction of Ni-based superalloy IN738LC*. 2017. **18**(4): p. 561-566.
- Zhang, L., et al., *Microstructure evolution, phase transformation and mechanical properties of IN738 superalloy fabricated by selective laser melting under different heat treatments*. 2022. **844**: p. 142947.
- Zhang, X., et al., *Cracking mechanism and susceptibility of laser melting deposited Inconel 738 superalloy*. 2019. **183**: p. 108105.
- Bakhtiari, M., et al., *Ti6Al4V bone implants: effect of laser shock peening on physical, mechanical, and biological properties*. 2024. **33**(16): p. 8122-8137.
- Gupta, R.K., et al., *Laser shock peening and its applications: a review*. 2019. **6**(4): p. 424-463.



- 12-Zhou, L., et al., *Improvement of high-temperature fatigue performance in the nickel-based alloy by LSP-induced surface nanocrystallization*. 2018. **744**: p. 156-164.
- 13-Zhang, C., Y. Dong, and C.J.A.E.M. Ye, *Recent developments and novel applications of laser shock peening: a review*. 2021. **23**(7): p. 2001216.
- 14-Pan, X., et al., *Fatigue performance improvement of laser shock peened hole on powder metallurgy Ni-based superalloy labyrinth disc*. 2021. **409**: p. 126829.
- 15-Maleki, E., et al., *The effects of shot peening, laser shock peening and ultrasonic nanocrystal surface modification on the fatigue strength of Inconel 718*. 2021. **810**: p. 141029.
- 16-Fabbro, R., et al., *Physics and applications of laser-shock processing*. 1998. **10**(6): p. 265-279.
- 17-ASTM, A., *Standard test method for strain-controlled fatigue testing*. ASTM E606/E606M, ASTM International, 2012.
- 18-Karthik, D., et al., *Electrochemical behavior of laser shock peened Inconel 625 superalloy*. 2017. **311**: p. 46-54.
- 19-Lu, G., et al., *Nonuniformity of morphology and mechanical properties on the surface of single crystal superalloy subjected to laser shock peening*. 2016. **658**: p. 721-725.
- 20-Shao, C., et al., *Improvement of low-cycle fatigue resistance in TWIP steel by regulating the grain size and distribution*. 2017. **134**: p. 128-142.

## تأثیر فشار هیدرواستاتیک در فرآیند پیچش تحت فشار بالا بر دمای استحاله آلیاژ حافظه‌دار Cu-12Al-4Ni

عارفه احمدی<sup>۱</sup>، حنا محمدزاده<sup>۱</sup>، محمود عباسی<sup>۲</sup>، حمید امیدوار<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
۲- دانشیار و عضو هیات علمی دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: m.abbasi@aut.ac.ir

### چکیده

آلیاژهای حافظه‌دار به دلیل توانایی بازگشت به شکل اولیه تحت اثر حرارت و استحاله مارتنزیت-آستنیت، در صنایع پیشرفته اهمیت زیادی دارند. در این پژوهش، پودر آلیاژ Cu-12Al-4Ni با آلیاژسازی مکانیکی تولید و سپس به صورت قرص‌های ۱۰×۳ میلی‌متری تحت فرآیند تغییرشکل شدید پلاستیک به روش پیچش تحت فشار بالا (HPT) قرار گرفت. پس از تف‌جوشی نمونه‌ها در ۵۰۰°C، آزمون DSC انجام شد. نتایج نشان داد اعمال پیچش در فشار ۲GPa دمای پایان استحاله آستنیتی را از ۲۶۲،۵°C (در حالت فشار ساده) به ۲۹۲°C افزایش می‌دهد. همچنین افزایش فشار HPT از ۲ به ۴GPa این دما را تا ۳۱۲°C بالا می‌برد. این تغییرات ناشی از ریزدانه‌سازی و کاهش تخلخل در اثر HPT و تشدید آن با فشار بیشتر است که پایداری مارتنزیت را افزایش می‌دهد. مشاهدات متالوگرافی کاهش حدود ۱۸٪ تخلخل را تأیید کرد و آزمون میکروسختی نیز افزایش سختی از ۴۰۵ به ۴۲۳ ویکرز را با افزایش فشار نشان داد.

کلمات کلیدی: آلیاژ حافظه‌دار، پیچش تحت فشار بالا، فشار هیدرواستاتیک، استحاله آستنیتی.

### ۱- مقدمه

آلیاژهای حافظه‌دار شکل (SMAs) گروهی ویژه از مواد هستند که قادرند پس از تغییر شکل در دماهای پایین، با افزایش دما در اثر استحاله مارتنزیت به آستنیت به شکل اولیه بازگردند. این بازیابی شکل حتی تحت بارهای نسبتاً زیاد انجام می‌شود و چگالی انرژی بالایی را فراهم می‌کند [۱]. چنین ویژگی‌هایی، همراه با امکان جذب و دفع انرژی مکانیکی در بارگذاری چرخه‌ای، این آلیاژها را برای کاربردهایی چون حسگرها و محرک‌ها، جذب ضربه و میرایی ارتعاشات بسیار جذاب کرده است.

اثر حافظه‌داری شکل نخستین بار در آلیاژ Au-Cd گزارش شد و سپس در سیستم‌های متعددی مانند Ti-Ni و آلیاژهای پایه مس مشاهده گردید [۲]. در میان این خانواده، آلیاژهای سه‌تایی Cu-Al-Ni به دلیل دمای استحاله بالاتر، هزینه تولید کمتر و دسترس مناسب مواد اولیه، برای کاربردهای دمای بالا مزیتی مهم دارند [۳]. با این حال، تردی ذاتی و حساسیت به ترک بین‌دانه‌ای پایداری چرخه‌ای آنها را محدود می‌کند. مقایسه مستقیم با آلیاژهای NiTi نشان داده است که اگرچه Cu-Al-Ni در دماهای بالاتر کار می‌کند، اما از نظر چقرمگی شکست و پایداری بازیابی شکل ضعیف‌تر است [۴]. این واقعیت نیاز به بهبود رفتار مکانیکی و حرارتی این آلیاژ را آشکار می‌سازد.

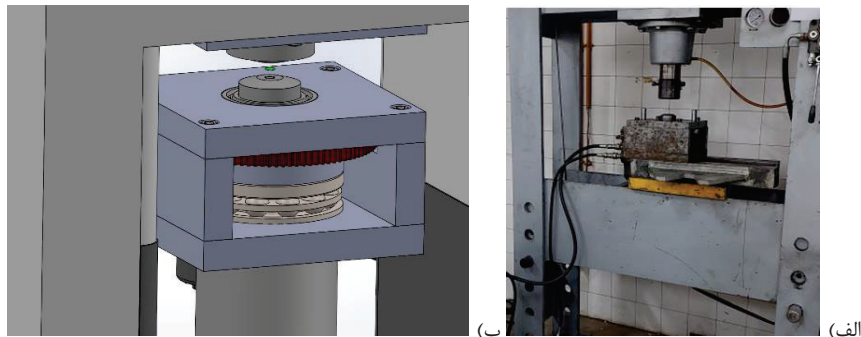
تبدیل فاز برگشت‌پذیر آستنیت-مارتنزیت که ذاتاً یک تحول مرتبه اول و برشی است، به شدت تحت تأثیر متغیرهای مکانیکی و ترمودینامیکی قرار دارد و وابستگی آن به فشار و تنش را می‌توان با رابطه کلایوس-کلاپیرون توصیف کرد [۱]. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که فشار هیدرواستاتیک با پایداری بیشتر مارتنزیت، دماهای  $M_s$  و  $A_f$  را به سمت مقادیر بالاتر جابه‌جا می‌کند [۵-۶] و حتی مورفولوژی صفحات مارتنزیتی را فشرده‌تر می‌سازد [۷]. از سوی دیگر، کرنش برشی ناشی از تغییر شکل شدید می‌تواند با فعال‌سازی نابجایی‌ها و دوقلوبی‌ها، هسته‌زایی مارتنزیتی را تسهیل و هیستریزس حرارتی را کاهش دهد [۸-۹]. پژوهش حاضر با بررسی تأثیر اعمال فشار هیدرواستاتیک هم‌زمان با کرنش برشی، به دنبال پاسخ به این

پرسش است که این متغیر چگونه بر دماهای استحاله، رفتار برگشت‌پذیری و خواص مکانیکی آلیاژ حافظه‌دار Cu-12Al-4Ni اثر می‌گذارد.

## ۲- روش پژوهش

در این پژوهش، ابتدا توسط روش آلیاژسازی مکانیکی با استفاده از پودرهای فلزی مواد اولیه و دستگاه آسیاب ماهواره‌ای مدل PM-200 پودر آلیاژ مورد مطالعه تهیه شد. پودر فلزات مواد اولیه شامل مس، آلومینیوم و نیکل، درجه خلوصی برابر ۹۹٫۹٪ و اندازه ای برابر ۴۵ میکرومتر داشتند. در این فرآیند، ۴۰ گرم از پودرهای مس، آلومینیوم و نیکل به ترتیب با نسبت وزنی ۸۴، ۱۲ و ۴ درصد درون محفظه (کاپ) دستگاه آسیاب ریخته شد. همچنین مخلوطی از گلوله‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن به جرم ۲۵۵ گرم و قطر ۱۲ میلی‌متر و گلوله‌هایی از جنس کاربید تنگستن به جرم ۲۳۶ گرم و قطر ۶ میلی‌متر مجموعاً با نسبت وزنی ۲۰ به ۱ نسبت به جرم پودر درون محفظه‌ها اضافه شد. آلیاژسازی به مدت ۴۰ ساعت با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه تکمیل شد. سپس مجموعاً ۲۰ گرم پودر آلیاژ Cu-12Al-4Ni جمع‌آوری شد. روی پودر تهیه شده از این مرحله، آنالیز XRD انجام شد تا ترکیب آلیاژ موردنظر بررسی گردد.

در مرحله بعد، با هدف تهیه قرص فلزی از آلیاژ Cu-12Al-4V، ۱٫۵ گرم از پودر آلیاژی بدست آمده، با استفاده از دستگاه پرس هیدرولیک تحت فشار ۵۰۰ مگاپاسکال در قالبی به شکل استوانه با مقطع دایره به قطر ۱۰ میلی‌متر فشرده شد. ۶ قرص دیسکی شکل با ارتفاع ۳ میلی‌متر به همین روش تهیه شد. این قرص‌ها در قالبی استوانه‌ای به قطر ۱۰ میلی‌متر و ارتفاع ۱ میلی‌متر با فشار و تعداد دور پیچش متفاوت، تحت فرآیند پیچش فشار بالا قرار گرفتند. در شکل ۱-۲ دستگاه پیچش تحت فشار بالا و همچنین طرح شماتیک قالب‌ها و قرار گرفتن نمونه در این فرآیند نمایش داده شده است. در شکل با توجه به نوع قالب‌های بکار گرفته، فرآیند از نوع پیچش تحت فشار شبه مقید محسوب می‌شود.



شکل ۱-۲: الف) دستگاه پیچش تحت فشار بالای مورد استفاده و ب) طرح شماتیک از قالب‌ها و نمونه در فرآیند.

در جدول انواع نمونه‌های مورد بررسی و شرایط پردازش آنها ارائه شده است. همچنین دو نمونه جهت بررسی اثر پیچش و مقایسه، تحت فشار ساده (بدون پیچش) فشرده شدند. سپس نمونه‌ها در کوره گاز آرگون به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تف‌جوشی شدند.

جدول ۱-۲: شرایط نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش

نام نمونه	دور	فشار (گیگاپاسکال)



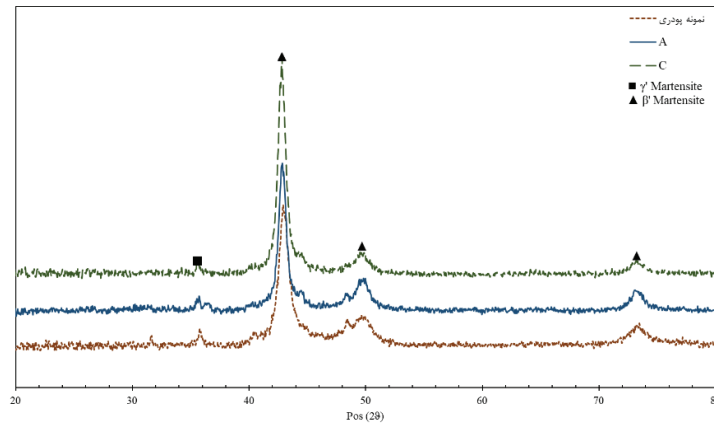
۲	-	A
۴	-	B
۲	۲	C
۳	۲	D
۴	۲	E

آزمون تخلخل‌سنجی بر اساس قانون ارشمیدس و با اندازه‌گیری جرم نمونه‌ها در هوا و همچنین هنگام شناوری در آب انجام شد. در این آزمون میزان تراکم و تخلخل نمونه‌ها نسبت به یکدیگر سنجیده و مقایسه شد. این آزمون برای نمونه‌های A، C و E برای مشاهده اثر افزایش فشار در فرآیند پیچش تحت فشار و مقایسه دو نمونه تحت فشار ساده و فرآیند پیچش فشار بالا انجام شد. به منظور تعیین ترکیب تشکیل شده طی فرآیند آلیاژسازی و همچنین تعیین فاز ایجاد شده در نمونه‌ها، پودر تهیه شده و برخی از نمونه‌های نهایی تحت آزمون پراش پرتوی ایکس قرار گرفتند. جهت تعیین دمای شروع و پایان استحاله فازی مارتنزیت به آستنیت از آزمون کالریمتری روبشی تفاضلی به صورت گرم کردن استفاده شد. نمونه‌ها در قالبی به شکل دایره و به قطر ۳ میلی‌متر قرار گرفتند. گرم کردن در این آزمون با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. نمونه‌های نهایی جهت بررسی ریزساختار و مقایسه اندازه دانه، ابتدا مانت سرد شده و سنباده‌های شماره ۶۰ تا ۵۰۰۰ به ترتیب بصورت تر اعمال شدند. سپس به وسیله محلول حکاکی حاوی ۵ گرم  $FeCl_3$ ، ۴ میلی‌لیتر  $HCl$ ، ۲۴ میلی‌لیتر الکل و ۸ میلی‌لیتر آب، حکاکی شدند و تصاویر متالوگرافی آنها با استفاده از میکروسکوپ نوری ثبت شد. سختی نمونه‌های مانت‌شده پس از آماده‌سازی متالوگرافی با استفاده از دستگاه میکروسختی‌سنج ویکرز اندازه‌گیری شد. بار آزمون ۱۰ گرم‌نیرو به مدت ۵ ثانیه بر سطح نمونه اعمال شد.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

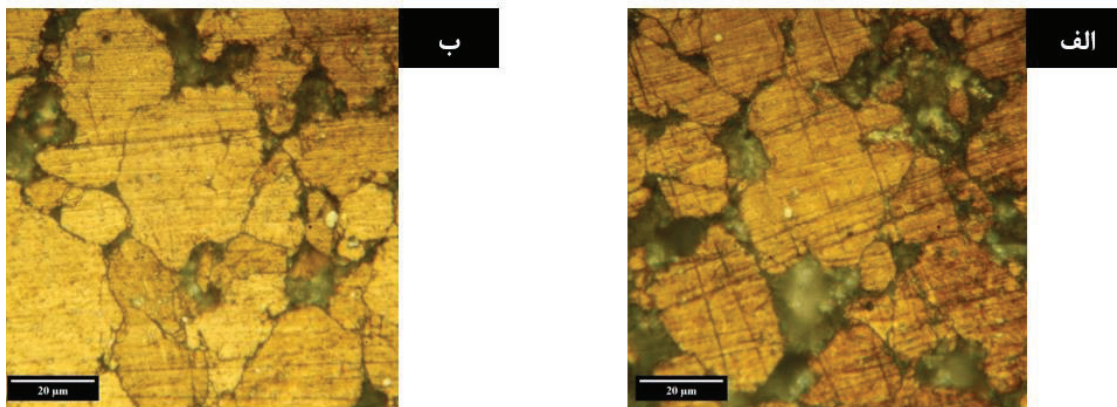
#### ۳-۱- اثر افزایش فشار ساده

در نمودار شکل ۱-۳ نتایج مربوط به آزمون XRD نمونه پودری و نمونه‌های A و C نشان داده شده است. پیک‌های مربوط به فاز مارتنزیت در دو نوع  $\beta'$  و  $\gamma'$  در نمودار مشهود بوده و بیانگر آن است که در دمای اتاق، فاز مارتنزیت پایدار است و با انجام فرآیند اعمال فشار ساده و پیچش تحت فشار بالا، تغییری در فاز نمونه پودری ایجاد نشده است و همه نمونه‌ها در فاز مارتنزیت قرار دارند. در شکل ۱-۳ همچنین مشاهده می‌شود که با انجام پیچش تحت فشار بالا، پیک‌ها پهن‌تر شده‌اند. پهن شدن پیک‌ها در آزمون XRD معمولاً یکی از نتایج ریزشدن ساختار به شمار می‌رود.



شکل ۱-۳ نمودار XRD نمونه‌ی پودری پس از آسیاب و نمونه‌های A و C.

مقایسه تصاویر نمونه A (شکل ۳-۲ الف)، نمونه B (شکل ۳-۲ ب) نشان می‌دهد با افزایش فشار و در نتیجه افزایش کار مکانیکی در حالت فشار ساده، تخلخل موجود در آن کاهش یافته است؛ چراکه این افزایش فشار سبب جابجایی پلاستیک ذرات آلیاژ می‌شود که در نتیجه آن، حفرات بین‌دانه‌ای بسته می‌شوند. علاوه بر آن پیوندهای بین‌ذره‌ای افزایش یافته و چگالی نسبی به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به شکل مشاهده می‌شود که با افزایش فشار، اندازه دانه مقداری کاهش یافته است.



شکل ۳-۲ تصاویر ریزساختار با استفاده از میکروسکوپ نوری برای نمونه الف A و نمونه ب B در بزرگنمایی ۱۰۰۰.

همچنین نتایج اندازه‌گیری سختی نشان داد که با افزایش فشار در نمونه‌های A و B، سختی افزایش یافت. افزایش سختی در فشار ساده (بدون پیچش) ناشی از تراکم بیشتر و کاهش تخلخل در اثر فشار هیدرواستاتیک است. همانند آنچه پیشتر گفته شد، فشار بالاتر سبب می‌شود ذرات آلیاژ جابجایی پلاستیک پیدا کنند و حفرات بین‌دانه‌ای بسته شوند. علاوه بر آن پیوندهای بین‌ذره‌ای افزایش یابد و چگالی نسبی به مقدار قابل ملاحظه‌ای نزدیک به چگالی تئوری ( $\rho_t$ ) شود. کاهش تخلخل و افزایش چگالی ( $\rho$ )، طبق رابطه‌ی استحکام با تخلخل، استحکام ( $\sigma$ ) و در نتیجه سختی را بالا می‌برد. این رابطه به شرح زیر است:

$$\sigma = \sigma_0 \left( \frac{\rho}{\rho_t} \right)^n \quad \text{رابطه ۱}$$

که در این رابطه  $\sigma_0$  استحکام ماده متراکم (بدون تخلخل) و  $n$  ضریبی تجربی است که برای فلزات معمولاً در بازه ۲ تا ۷ قرار دارد. این رابطه نشان می‌دهد که هرچه تخلخل بیشتر باشد، استحکام (و به‌طور مشابه سختی) به صورت نمایی یا توانی کاهش می‌یابد [۱۰]. این رفتار در آلیاژهای حافظه‌دار پایه‌مس نیز گزارش شده است که تراکم بیشتر باعث افزایش سختی و استحکام می‌شود [۱۱].

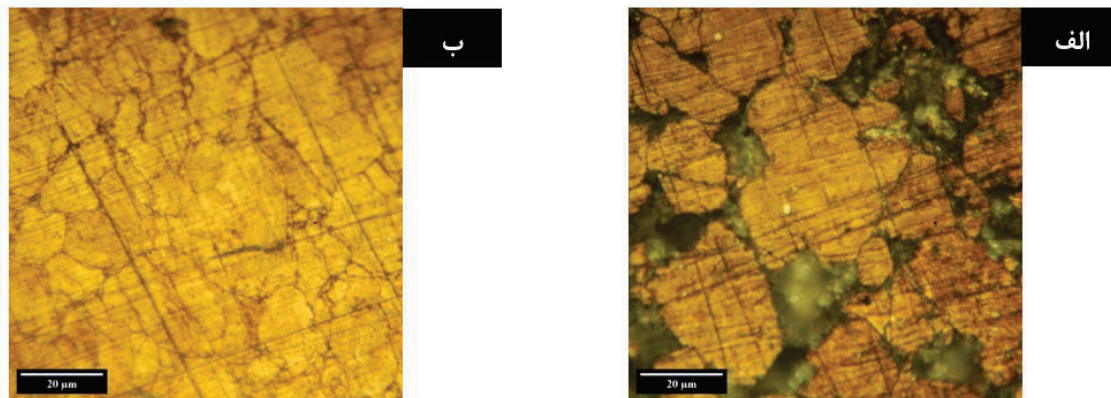
در جدول ۱-۳ نتایج حاصل از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی شامل دماهای شروع و پایان استحاله مارتنزیت به آستنیت برای نمونه‌های A و B ارائه شده است. با توجه به جدول، مشاهده می‌شود که دمای  $A_s$  میان نمونه‌های A و B به میزان کم افزایش داشته، درحالی‌که دمای  $A_f$  نمونه B افزایشی به میزان ۲۳٫۵ درجه سانتی‌گراد داشته است.

جدول ۱-۳ دماهای مشخصه به‌همراه شرایط نمونه‌های A و B

نام نمونه	فشار (گیگاپاسکال)	دور	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)
A	۲	-	۲۰۹٫۵	۲۶۲٫۵
B	۴	-	۲۱۲	۲۸۶

### ۳-۲- اثر فرآیند پیچش فشار بالا

مقایسه تصاویر نمونه A و D در شکل ۳-۳ به‌خوبی تأثیر انجام فرآیند پیچش تحت فشار بالا را در کاهش تخلخل نشان می‌دهد. همچنین دانه‌های کوچکتری در نمونه D مشاهده می‌شود؛ دلیل این پدیده را می‌توان به مکانیزم تبلور مجدد دینامیکی در اثر اعمال فشار بالاتر و کار مکانیکی سنگین‌تر نسبت داد. با انجام تغییرشکل مکانیکی، چگالی نایجایی‌ها در ساختار افزایش می‌یابد. نایجایی با هدف کاهش انرژی آزاد ماده، نظم یافته و تشکیل مرزهای فرعی را می‌دهند که در ادامه تغییرشکل، مرزهای فرعی به مرزهای اصلی تبدیل شده و در نتیجه یک ساختار ریزدانه در ماده شکل می‌گیرد [۱۲].



شکل ۳-۳ تصاویر ریزساختار میکروسکوپ نوری نمونه A و نمونه D در بزرگنمایی ۱۰۰۰.

در جدول ۳-۲ نتایج آزمون تخلخل سنجی ارائه شده است. جرم خشک و جرم مرطوب نمونه‌ها را به‌همراه چگالی ظاهری هر یک نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن چگالی تئوری آلیاژ Cu-12Al-4Ni که برابر با ۸٫۲۰۶۴ گرم بر سانتی‌مترمکعب است، درصد تراکم نمونه‌ها از نسبت اختلاف چگالی تئوری و ظاهری به چگالی تئوری محاسبه گردید. بدیهی است هرچه چگالی

ظاهری به مقدار تئوری نزدیک‌تر باشد، میزان تراکم و فشردگی نمونه بیشتر است. برای مقایسه‌ی دقیق‌تر بین نمونه‌ها، در صد تراکم (چگالی نسبی) نیز محاسبه و در جدول ۲-۳ گزارش شده است.

جدول ۲-۳ نتایج آزمون تخلخل‌سنجی برای نمونه‌های A و C

نام نمونه	جرم در هوا (گرم)	جرم در آب (گرم)	اختلاف جرم در هوا و آب (گرم)	چگالی ظاهری (g/cm <sup>3</sup> )	درصد تخلخل (%)	چگالی نسبی
A	۰,۴۴	۰,۳۵	۰,۰۹	۴,۸۶۹۳	۴۰,۶۶	۵۹,۳۴
C	۰,۸۳	۰,۷۰	۰,۱۳	۶,۳۵۹۱	۲۲,۵۱	۷۷,۴۹

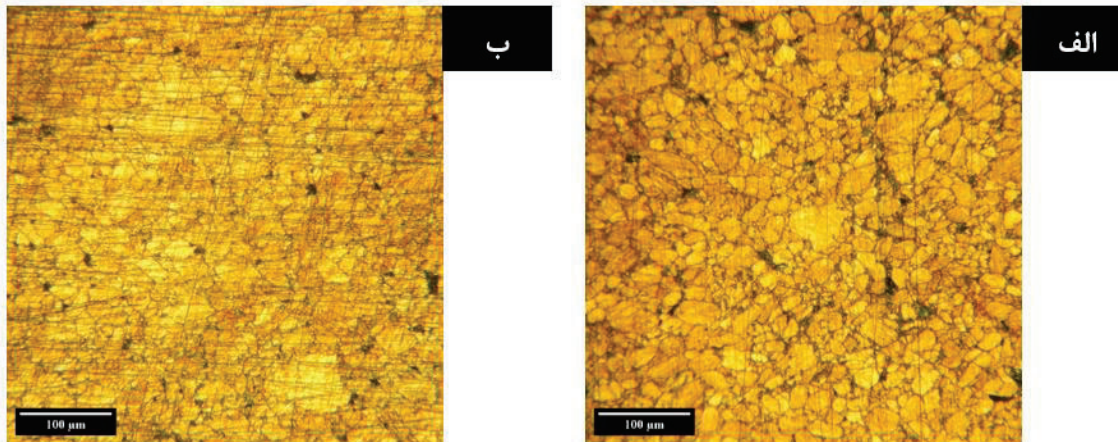
مقایسه نتایج در صد تخلخل نشان می‌دهد که در فشار ثابت، جایگزینی کرنش برشی به‌جای فشار ساده سبب کاهش تخلخل نمونه C نسبت به A به میزان حدود ۴۰٪ شده است. نتایج همچنین نشان داد که با تغییر فرآیند فشار ساده (نمونه B) به HPT (نمونه E) در فشار ثابت (۴ گیگاپاسکال)، میزان سختی به میزان حدود ۱۲۰ ویکرز افزایش یافت. در فرآیند پیچش تحت فشار بالا، علاوه بر تراکم بیشتر، شدت کرنش برشی مؤثر و تراکم نابعجایی‌ها افزایش می‌یابد. مقایسه دمای A<sub>s</sub> و A<sub>f</sub> مربوط به نمونه‌های A و E در جدول ۳-۳ بیان می‌کند انجام فرآیند پیچش تحت فشار بالا و اعمال کرنش برشی در کنار فشار هیدرواستاتیک اعمال شده، سبب افزایش دماهای مذکور می‌شود.

جدول ۳-۳ دماهای مشخصه به‌همراه شرایط نمونه‌های A و E

نام نمونه	فشار (گیگاپاسکال)	دور	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)
A	۲	-	۲۰۹,۵	۲۶۲,۵
E	۴	۲	۲۱۰,۵	۳۱۲,۵

### ۳-۳-۱ اثر افزایش فشار در فرآیند پیچش فشار بالا

با مقایسه تصاویر نمونه C و D (شکل ۳-۴) می‌توان مشاهده کرد با افزایش فشار در فرآیند پیچش در فشار بالا، میزان تخلخل موجود کاهش یافته است. در جدول ۳-۴ نیز نتایج حاصل از آزمون تخلخل‌سنجی برای نمونه‌های C و E نشان داده شده است.



شکل ۳-۴ تصاویر ریزساختار میکروسکوپ نوری نمونه الف (C و نمونه ب) D در بزرگنمایی ۲۰۰.

جدول ۳-۴ نتایج آزمون تخلخل‌سنجی برای نمونه‌های C و E

نام نمونه	جرم در هوا (g)	جرم در آب (g)	کاهش وزن (g)	چگالی ظاهری (g/cm <sup>3</sup> )	درصد تخلخل (%)	چگالی نسبی
C	۰,۸۳	۰,۷۰	۰,۱۳	۶,۳۵۹۱	۲۲,۵۱	۷۷,۴۹
E	۰,۹۴	۰,۸۰	۰,۱۴	۶,۶۸۷۴	۱۸,۵۱	۸۱,۴۹

مقایسه نمونه‌های C و E نشان می‌دهد که افزایش فشار به میزان ۲ گیگاپاسکال در فرآیند پیچش تحت فشار بالا کاهش ۴ درصدی در تخلخل ایجاد می‌کند. دلیل این افزایش تراکم و چگالی نسبی را می‌توان به تأثیر فشار بر فشردگی ذرات، کاهش تخلخل‌های باز و بسته، و فعال شدن نفوذ اتمی و جوش خوردگی مرزدانه‌ای در حین فرآیند پیچش تحت فشار بالا نسبت داد. فشار هیدرواستاتیک بالا باعث جابجایی پلاستیک ذرات و حذف حفرات بین‌دانه‌ای می‌شود. همچنین افزایش فشار، منافذ کوچک را بسته و منافذ بسته را کوچک‌تر می‌کند. از طرفی دیگر، فشار شدید در فرآیند پیچش فشار بالا همراه با کرنش برشی، انرژی نقص‌ها را بالا می‌برد و نفوذ اتمی موضعی را تسریع می‌کند که به جوش خوردگی مرزدانه‌ای و افزایش چگالی منجر می‌شود [۱۳].

نتایج سختی نشان داد که با افزایش فشار از ۲ GPa (نمونه C) به ۴ GPa (نمونه E) در فرآیند پیچش تحت فشار بالا، میزان سختی در حدود ۲۵ ویکرز افزایش یافت. در فرآیند پیچش تحت فشار بالا، علاوه بر تراکم بیشتر، شدت کرنش برشی مؤثر و تراکم نابجایی‌ها افزایش می‌یابد. فشار بالاتر موجب کرنش پلاستیک شدیدتر و تولید چگالی نابجایی بالاتر، ریزدانه‌سازی بیشتر و تقویت مکانیزم استحکام مرزدانه‌ای (هال-پیچ) و افزایش سختی می‌شود [۱۴-۱۵]. این پدیده در بسیاری از فلزات و آلیاژها در فرآیند پیچش تحت فشار بالا گزارش شده است که افزایش فشار باعث کاهش بیشتر اندازه دانه و بالا رفتن سختی می‌شود. رابطه هال-پیچ توصیف می‌کند که استحکام تسلیم یا سختی فلزات پلی کریستالی با کاهش اندازه دانه افزایش می‌یابد. فرم کلی این رابطه بر اساس استحکام است و برای سختی نیز به صورت مشابه می‌توان نوشت:

$$H = H_0 + k_H d^{-\frac{1}{2}} \quad \text{رابطه ۲}$$

که  $H$  سختی و  $k_H$  ثابت تجربی و  $d$  اندازه دانه است.

جدول ۳-۵ شامل دماهای آغاز و پایان استحاله آستنیتی برای نمونه‌های C و E به منظور بررسی اثر افزایش فشار در فرآیند HPT بر روی دمای استحاله مارتنزیت به آستنیت است.

جدول ۳-۵ دماهای مشخصه به همراه شرایط نمونه‌های E و C

نام نمونه	فشار (گیگاپاسکال)	دور	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)
C	۲	۲	۲۰۸,۵	۲۹۲,۵
E	۴	۲	۲۱۰,۵	۳۱۲,۵

دلیل این پدیده (افزایش دماهای  $A_s$  و  $A_f$ ) را می‌توان به اثرات ناشی از تغییرات ریزساختاری و نابجایی‌ها که در نتیجه کرنش برشی شدید در فرآیند پیچش فشار بالا ایجاد می‌شوند (مانند تراکم نابجایی‌ها، انتخاب فاز و افزایش تراکم/کاهش تخلخل) نسبت داد. با کاهش اندازه دانه و کاهش تخلخل در ماده در اثر افزایش فشار در فرآیندهای فشار ساده و پیچش تحت فشار بالا، سوزن‌های مارتنزیتی پایدارتری شکل می‌گیرند. چرا که با افزایش فشار، نه تنها چگالی نابجایی افزایش می‌یابد؛ بلکه امکان تشکیل انواع دوقلویی‌ها افزایش می‌یابد. در نتیجه برای استحاله سوزن‌های مارتنزیت و تبدیل آنها به آستنیت، نیروی ترمودینامیکی بیشتری از طریق اعمال دمای بالاتر باید اعمال شود که این موضوع، افزایش دمای استحاله را توجیه‌پذیر می‌سازد [۵].

### ۳-۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نمونه‌های دیسکی شکل آلیاژ حافظه‌دار از جنس Cu-12Al-4Ni تحت فرآیند متالورژی پودر با بکارگیری روش پیچش تحت فشار بالا جهت فشارش ذرات ساخته شد. اثر میزان فشار بکار گرفته در فرآیند پیچش تحت فشار بالا بر روی دمای استحاله و خواص فیزیکی و مکانیکی قطعات تهیه شده بررسی شد. نتایج نشان داد که:

- افزایش فشار هیدرواستاتیک موجب کاهش اندازه دانه، کاهش تخلخل و افزایش چگالی می‌گردد.
- دمای شروع و پایان استحاله آستنیتی ( $A_s$  و  $A_f$ ) با افزایش فشار هیدرواستاتیک افزایش می‌یابند.
- سختی نمونه‌ها با افزایش فشار هیدرواستاتیک به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد.
- در فشار ثابت، اعمال پیچش روی نمونه، نسبت به افزایش فشار ساده تأثیر بیشتری بر جابجایی دماهای استحاله دارد.

### ۴- مراجع

- [1] D. C. Lagoudas, *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*. New York: Springer, 2008.
- [2] K. Otsuka and C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*. s.l.: Cambridge University Press, 1998.
- [3] M. Rezaei, M. R. Aboutalebi, and A. Shokuhfar, "Effect of Mechanical Alloying and Heat Treatment on Shape Memory Behavior of Cu-Al-Ni Alloys," 2021.



- [4] N. Z. ; et al. Ahamed R.; Khan, “A comparative study on force deformation behaviour of Fe and Cu-based SMA with NiTi SMA,” *Materials Science Forum*, pp. 41–46, 2023.
- [5] S. Saburi T.; Nenno, “Effects of hydrostatic pressure on martensitic transformations in shape memory alloys,” in *Proceedings of the International Conference on Solid–Solid Phase Transformations*, 1982, pp. 1455–1460.
- [6] A. J. ; et al. Pérez-Sierra, “Transformation volume effects on Cu-Al-Ni shape memory alloys under high pressure,” *Metals (Basel)*, pp. 237–252, 2013.
- [7] Z. ; et al. Li, “Hydrostatic pressure effects on martensitic transformations in Cu-based shape memory alloys,” *J Alloys Compd*, pp. 7032–7037, 2011.
- [8] X. ; et al. Zhao, “Unraveling factors affecting the reversibility of martensitic phase transformations,” *Acta Mater*, 2024.
- [9] Y. Chen Y.; Liu, “Influence of severe shear deformation on martensitic transformations in Cu-based shape memory alloys,” *Materials*, 2019.
- [10] M. ; et al. Zhou, “The Microstructure Evolution and Dynamic Recrystallization Mechanism of Cu–Ni–Co–Si–Cr Alloys during High-Temperature Deformation,” *Coatings*, p. 660, 2023.
- [11] P. ; et al. Zhang, “Effect of Sintering Temperature on the Microstructure and Properties of High-Strength and Highly Conductive 5 wt.% ZrB<sub>2</sub>/Cu Composite,” *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, pp. 560–573, 2023.
- [12] T. G. Zhilyaev A. P.; Langdon, “Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications,” *Prog Mater Sci*, pp. 893–979, 2008.
- [13] A. A. ; A. R. S. Mohammed S. S.; Al-Attar, “The effect of heat treatment on crystal structure and thermodynamic properties of Cu–Al–Ni shape memory alloy,” *J Therm Anal Calorim*, pp. 3297–3304, 2025.
- [14] R. M. German, *Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing*. unknown: MPIF, 2005.
- [15] L. ; et al. Delaey, “Influence of internal defects on martensitic transformations in Cu-based shape memory alloys,” *Acta Metallurgica*, pp. 1393–1402, 1984.
- [16] E. O. Hall, “The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results,” *Proceedings of the Physical Society*, pp. 747–753, 1951.
- [17] N. J. Petch, “The cleavage strength of polycrystals,” *Journal of the Iron and Steel Institute*, pp. 25–28, 1953.

## بررسی تأثیر آخال‌های غیرفلزی بر ایجاد و رشد عیوب Lamination و HIC در تجهیزات تحت فشار با رویکرد ارزیابی FFS مطابق API 579-1/ASME FFS-1

فرزاد پهنانه<sup>۱\*</sup>، شهاب الدین زنگنه<sup>۲</sup>، بختیار زندی نوا<sup>۳</sup>

<sup>۱\*</sup> دکتری مهندسی متالورژی و مواد، شرکت دانش بنیان فن فولاد سابق، کرمانشاه، ایران

<sup>۲</sup> استادیار، گروه مهندسی مواد و نساجی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

<sup>۳</sup> دانشجوی دکتری مهندسی متالورژی - جوشکاری، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

[f.pahnaneh@iau.ac.ir](mailto:f.pahnaneh@iau.ac.ir)

### چکیده

ارزیابی‌های قابلیت سرویس‌دهی (FFS) ابزار مهمی برای تعیین امکان بهره‌برداری ایمن از تجهیزات آسیب‌دیده در صنایع نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی است. یکی از چالش‌های اساسی در این صنایع، بروز جدالایی و ترک‌های هیدروژنی (HIC) در تجهیزات تحت فشار به ویژه در محیط‌های ترش است. در این پژوهش، به منظور کاربردی‌سازی نتایج، لوله‌های تحت فشار API 5L Grade X52 و X60 و همچنین یک مخزن تحت فشار SA 516 Gr70 N مورد بررسی قرار گرفتند. مطالعات ریزساختاری با میکروسکوپ نوری و SEM نشان داد که ترک خوردگی گام‌به‌گام (SWC) ناشی از حضور آخال‌های MnS عامل اصلی ایجاد HIC است. ترک‌ها عمدتاً از مرکز یا نواحی نزدیک به مرکز مقطع آغاز شده‌اند. میانگین استحکام تسلیم نمونه‌های بدون عیب لوله X52 برابر با ۴۱۸ MPa و میانگین استحکام تسلیم نمونه‌های دارای عیب HIC، ۴۱۲ MPa می‌باشد. علاوه بر این استحکام کششی نهایی نمونه‌های بدون عیب از ۵۴۷ MPa به مقدار ۴۹۱ MPa در نمونه‌های آسیب دیده کاهش یافته است. اجرای ارزیابی FFS در سطوح مختلف موجب صرفه‌جویی هزینه، جلوگیری از تعمیرات غیرضروری و افزایش اطمینان از یکپارچگی و ایمنی تجهیزات شد.

کلمات کلیدی: ارزیابی FFS، جدالایی، HIC، لوله‌ها و مخازن تحت فشار.

### ۱- مقدمه

یکپارچگی ساختاری اجزای تحت فشار در صنایع برای اطمینان از ادامه کار ایمن بسیار مهم تلقی می‌شود. لوله‌ها و مخازن تحت فشار در صنایع نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاه‌ها با گذر زمان در معرض انواع عیوب و تخریب قرار گرفته و فرسوده می‌شوند [۱]. ارزیابی قابلیت سرویس‌دهی (FFS)<sup>۱</sup>، ارزیابی میزان بحرانی بودن عیوب مختلف و نیز تصمیم‌گیری در مورد ادامه سرویس‌دهی، تعدیل شرایط کاری، تعمیر و تعویض اجزاء معیوب را مشخص می‌کند. ارزیابی FFS منجر به جلوگیری از هزینه‌های غیر لازم برای تعمیر یا تعویض قطعات می‌گردد. شناخت عیوب ناشی از مکانیزم‌های تخریب در ارزیابی‌های FFS بسیار مورد اهمیت است. بنابراین بررسی مکانیزم‌های تخریب، شناسایی عوامل تأثیرگذار در ایجاد خسارات و روش‌های جلوگیری و کاهش تخریبات ناشی از آنها امری مهم می‌باشد. ادامه سرویس‌دهی همراه با اطمینان تجهیزات است که در حین سرویس دچار استهلاک شده‌اند را FFS تعیین می‌کند. این امر باعث افزایش میزان امنیت در صنایع است. همچنین از توقف ناخواسته یک خط تولید ناشی از خرابی تجهیزات جلوگیری می‌کند [۲]. هر ساله برای تعمیر یا جایگزینی تجهیزات مورد استفاده در این صنایع میلیون‌ها دلار هزینه می‌شود. مخازن تحت فشار، مخازن ذخیره، خطوط لوله و سایر تجهیزات صنایع به

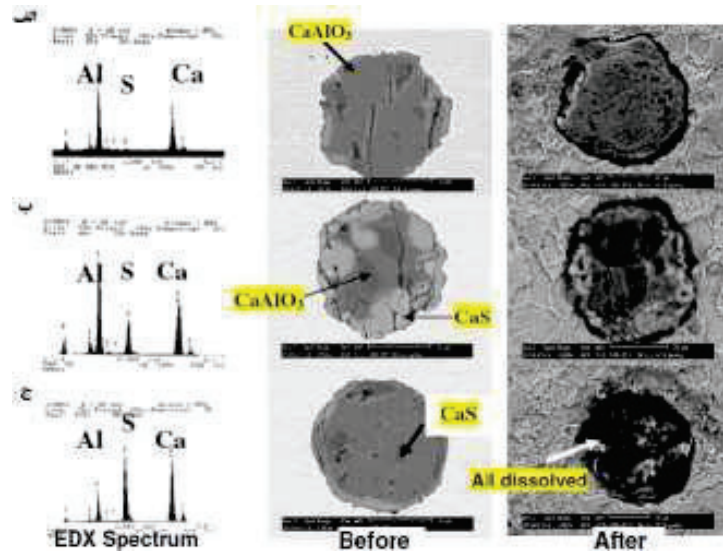
<sup>1</sup> Fitness For Service

ویژه صنایع نفت، گاز و پتروشیمی در گذر زمان توسط انواع مختلفی از تخریب‌ها فرسوده می‌شوند. این امر سرانجام بر یکپارچگی کارکرد سیستم اثرگذار بوده و کارکرد سیستم را مختل می‌نماید. بنابراین اعمال ارزیابی‌های مهندسی مانند ارزیابی FFS به منظور تعیین یکپارچگی ساختاری و افزایش عمر تجهیزات معیوب، لازم و مفید می‌باشد. شناخت عیوب ناشی از مکانیزم‌های تخریب در بازرسی‌های FFS بسیار مورد اهمیت است. بنابراین بررسی مکانیزم‌های تخریب، شناسایی عوامل تاثیرگذار در ایجاد خسارات و روش‌های جلوگیری و کاهش تخریبات ناشی از آنها امری مهم می‌باشد [۳،۱]. در قطعاتی که به علت عدم توزیع یکنواخت عناصر آلیاژی و غیر همگن بودن ترکیب شیمیایی آلیاژ و شرایط نامناسب ساخت و شکل دهی، پدیده جدالایی در داخل ریز ساختار آنها به وجود می‌آید. به همین علت ورق‌های فولاد کربنی نورد شده، شرایط بروز پدیده HIC پس از نورد فراهم شده و این قطعات از استعداد بالایی برای ترک خوردگی در محیط حاوی سولفید هیدروژن ( $H_2S$ ) برخوردار می‌باشند. جدالایی عموماً موازی سطح نورد شده زیر فلز پایه و معمولاً موازی مرز ذوب جوش رخ می‌دهد. پارگی سراسری یک ناپیوستگی است که مستقیماً به طرز قرار گیری اتصال مرتبط می‌شود [۴]. در این مقاله به بررسی اثر آخال‌ها بر ایجاد و رشد جدالایی و ترک‌های هیدروژنی در لوله‌ها و مخازن تحت فشار در صنایع نفت و گاز پرداخته شده است.

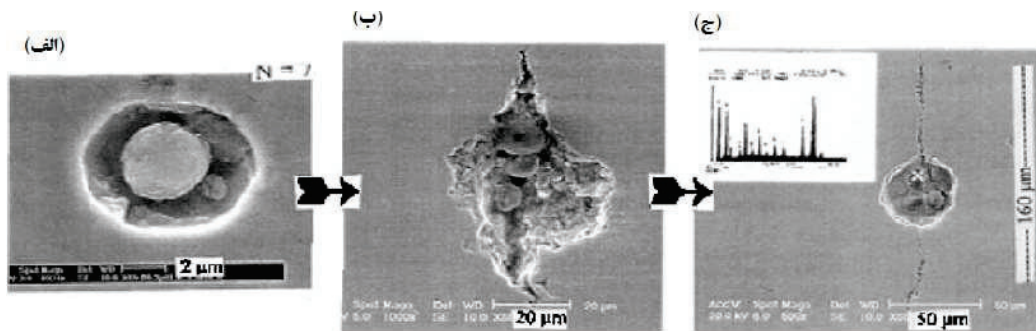


(شکل ۱) عیوب و مکانیزم‌های تخریب قابل ارزیابی با FFS [۱].

هیدروژن می‌تواند در اطراف ناخالصی‌ها محصور شود هر چه تعداد منافذ در ریخته‌گری بیشتر باشد تعداد هیدروژن نفوذ کرده نیز افزایش می‌یابد [۵،۶]. شکل ۲ نشان می‌دهد که مکان‌های شروع ترک‌ها به فاکتورهای متالورژی مانند ناخالصی‌های غیر فلزی مرتبط‌اند. ناخالصی‌های غیر فلزی و دیگر فرم‌های ناپیوسته سطحی نقایص سطحی تأثیر ویژه‌ای روی شروع حفره‌ها و ریز ترک‌ها دارند. ناخالصی‌های غیر فلزی می‌توانند به عنوان مناطقی برای تولید حفرات و مکان‌های خوردگی عمل کنند. میکروآنالیز EDS نشان می‌دهد که ناخالصی‌ها در ترک‌ها، سولفیدهای منگنز می‌باشند [۸،۷]. ناخالصی‌های MnS مکان‌های شروع مناسبی برای ترک خوردن می‌باشند. در واقع، میکروحفره‌های اطراف MnS ها و دیگر ناخالصی‌ها مکان‌هایی برای تجمع هیدروژن فراهم می‌کنند، و منجر به قابلیت HIC می‌شوند. شکل ۳ نشان می‌دهد که زمان گسترش ترک به چند فاکتور بستگی دارد: (الف) وجود یک دوره نهفتگی، (ب) تغییرات در چگالی تعداد ترک، اندازه ترک با زمان نهفتگی (ج) آهنگ رشد



(شکل ۲) آنالیز ترکیب شیمیایی سه ناخالصی مختلف همراه با شروع حفرات [۷].



(شکل ۳) (الف) گسترش حفرات از ناخالصی‌ها، (ب) جوانه زنی ترک از حفرات و (ج) نتایج EDS حاوی عناصر Ca و K ،Cl ،S ،P ،Si ،Al ،Mg ،Na [۷].

## ۲- روش پژوهش

در این پژوهش، آسیب‌های جدالایی و HIC در لوله‌ها و مخازن تحت فشار با استفاده از دستورالعمل‌های API 579 / ASME FFS-1 مورد بررسی قرار گرفت. در این بخش به معرفی آزمایش‌های تجربی، مواد به کار رفته، آماده‌سازی نمونه‌ها، ترکیب شیمیایی مواد، ویژگی‌های ریزساختاری آنها اشاره شده و نحوه انجام صلاحیت سرویس دهی (FFS) تهیه شده است. ارزیابی FFS بر اساس سه روش تحلیل انجام می‌گیرد:

۱- تنش مجاز (allowable stress)

این معیار پذیرش بر اساس محاسبه تنش‌های ناشی از شرایط مختلف بارگذاری، طبقه‌بندی و برهم زدن نتایج تنش و مقایسه تنش‌های محاسبه شده در یک گروه یا کلاس اختصاص یافته با مقدار تنش مجاز است [۱].

۲- بارهای فروپاشی پلاستیک (plastic collapse loads)

روش های ارزیابی سازه با استفاده از تجزیه و تحلیل تنش الاستیک خطی با طبقه بندی تنش و معیارهای پذیرش تنش مجاز فقط تقریبی از بارهایی را که یک قطعه می تواند بدون شکست تحمل کند فراهم می کند. الف) از رابطه ۱ تا ۳ محاسبه می شود.

$$RSF = \frac{L_{DC}}{L_{UC}} \quad (1)$$

ب) محاسبه میزان MAWP

$$MAWP_r = MAWP \left( \frac{RSF}{RSF_a} \right) \quad (for \ RSF < RSF_a) \quad (2)$$

$$MAWP_r = MAWP \quad (for \ RSF \geq RSF_a) \quad (3)$$

ج) برای مخازن معیار پذیرش بر اساس روابط ۴ و ۵ می باشد.

$$MFH_r = H_f + (MFH - H_f) \left( \frac{RSF}{RSF_a} \right) \quad (for \ RSF < RSF_a) \quad (4)$$

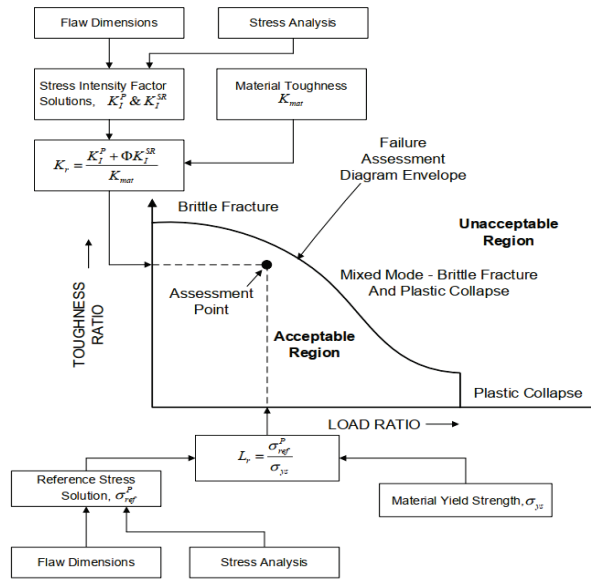
$$MFH_r = MFH \quad (for \ RSF \geq RSF_a) \quad (5)$$

### ۳- نمودار ارزیابی شکست (Failure Assessment Diagram – FAD) [۲]

در نمودار FAD محور افقی مربوط به نسبت بار و محور عمودی مربوط به نسبت چقرمگی می باشد. در پایان این ارزیابی نقطه-ای بدست می آید که طول و عرض آن از جنس طول و عرض نمودار FAD می باشد، و با انتقال آن روی نمودار می توان تشخیص داد که آیا خسارت قابل پذیرش هست یا اینکه قابل پذیرش نیست. روش FAD، عیوب را از طریق تحلیل بار محدود (limit load) و ارزیابی مکانیک شکست در یک تحلیل واحد ارزیابی می کند. این روش با تعریف خاصی از خط شکست می تواند به طور موثر توسط سه گزینه مختلف انجام شود. اولین گزینه که به عنوان نمودار FAD حد پایین شناخته می شود، یک شکل عمومی مستقل از خواص ماده و هندسه اجزاء می باشد. گزینه دوم، که به طور گسترده ای نمودار FAD ویژه ماده در صورتی بکار گرفته می شود که منحنی های تنش- کرنش در دسترس باشد. در نهایت، گزینه سوم FAD به هندسه مواد و اجزا بستگی دارد. به طور کلی منحنی FAD به دست آمده از گزینه سوم در مقایسه با گزینه اول دقیق تر و پیچیده تر است و همچنین دقت ارزیابی به میزان قابل توجهی بیشتر می باشد. این ارزیابی به احتمال شکست به دلیل از دست دادن قابلیت تحمل بار و احتمال شکست ناگهانی می پردازد. علاوه بر این، پایش پیشرفته بر اساس نمودار FAD برای اطمینان از ایمنی و تداوم عملیات انجام می شود.

شکست ناپایدار معمولاً خرابی را برای نقص های جزئی در قطعات ساخته شده از یک ماده شکننده کنترل می کند و اگر قطعات از ماده ای با چقرمگی بالا ساخته شده باشد، خرابی پلاستیک به طور معمول خرابی عیب های بزرگ را کنترل می کند. در تجزیه و تحلیل FFS نقایص شبه ترک از نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل تنش، ضریب شدت تنش و راه حل های بار حدی (Limit Load)، استحکام ماده و تافنس شکست برای محاسبه نسبت چقرمگی، Kr و نسبت بار، Lr ترکیب می شوند (شکل

۹-۲). این دو کمیت مختصات یک نقطه را نشان می‌دهد که روی نمودار FAD دو بعدی برای تعیین قابلیت پذیرش رسم شده است. اگر نقطه ارزیابی روی یا زیر منحنی FAD باشد، این تجهیز برای ادامه کار مناسب است. اندازه‌گیری نزدیک بودن اجزا به شرایط محدود کننده در FAD حاشیه در حین سرویس (In-service margin) برای یک قطعه با یک نقص شبه ترک را فراهم می‌کند. حاشیه کار با این تعریف است که نقطه ارزیابی، نشان دهنده یک شرایط عملیاتی واحد است، تا چه حد در داخل پوشش خرابی FAD قرار دارد. این نقطه بر اساس نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل تنش و مکانیک شکست تعیین می‌شود. وقتی نقطه در زیر یا روی منحنی خرابی FAD قرار بگیرد، حاشیه سرویس بزرگتر یا مساوی یک تعریف شده است. حداقل مقدار مجاز توصیه شده برای حاشیه در حین سرویس ۰/۱ تنظیم شده است [۲].

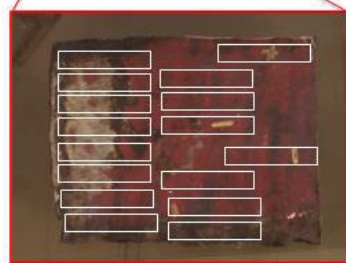


(شکل ۴) نمای کلی از نمودار ارزیابی شکست (FAD) [۱]

(جدول ۱) ترکیب شیمیایی فولاد API 5L Grade X52

API 5L Grade X52	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	P	S
Burn 1	Bal	۰/۱۴۳	۰/۳۱۲	۱/۳۷	۰/۰۳۰۵	۰/۰۱۴۴	۰/۰۱۸۲	۰/۰۲۵	۰/۰۱۶
Burn 2	Bal	۰/۱۳۱	۰/۳۱۰	۱/۳۲	۰/۰۳۳۹	۰/۰۱۹۸	۰/۰۲۵۳	۰/۰۲۳	۰/۰۱۹
Average	Bal	۰/۱۳۷	۰/۳۱۱	۱/۳۴	۰/۰۳۲۲	۰/۰۱۷۱	۰/۰۲۱۷	۰/۰۲۴	۰/۰۱۷
Standard [9]	Bal	۰/۲۴	۰/۴۵	۱/۴۰	<۰/۵۰	۰/۱۵	<۰/۵۰	۰/۰۲۵	۰/۰۱۵
API 5L Grade X52	Cu	Nb	Ti	V	Carbon equivalent % maximum CE <sub>IW</sub>				

Burn 1	۰/۰۲۸۶	۰/۰۱۷۵	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۰/۳۸
Burn2	۰/۰۳۲۴	۰/۰۲۰۴	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	
Average	۰/۰۳۰۵	۰/۰۱۸۹	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	
Standard					۰/۴۳
[9]	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۴	۰/۱۰	



شکل ۵) الف) لوله در محل، ب) لوله برش خورده و عیب جدالایگی و HIC در مرکز قطعه، ج) نحوه برش لوله جهت نمونه سازی.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- اثر عیوب داخلی بر ترک خوردگی HIC

ناخالصی‌های غیر فلزی می‌تواند مقاومت فولادها به هر دو نوع خوردگی عمومی و موضعی شامل خوردگی حفره‌ای، ترک خوردن خوردگی تنش (SCC) و ترک خوردن ناشی از هیدروژن (HIC) را تحت تاثیر قرار دهد. چون ترک خوردن تنش معمولاً از حفره‌ها شروع می‌شود، و حفره‌ها از سولفیدها جوانه می‌زنند، حضور سولفیدها به احتمال زیاد بر روی روند SCC موثر است. ناخالصی‌های غیر فلزی حساسیت فولاد به HIC را افزایش می‌دهند، که به وسیله تاول‌های هیدروژن داخلی یا ترک‌های شبیه تاول در نزدیک به سطح در مواد با استحکام بالا اتفاق می‌افتد [۸]. مهمترین پارامترهای موثر بر غلظت بحرانی آخال‌ها و ذرات عبارتند از: شکل، اندازه جدایش، کوه‌رنسی، نوع ساختار همسایه، نحوه توزیع، دانسیته و برگشت‌پذیر بودن می‌باشند. شکل ذرات یا آخال‌ها یک فاکتور مهم در مشکلات هیدروژنی بخصوص پدیده ترک دار شدن بر اثر هیدروژن در محیط‌های ترش (حاوی H<sub>2</sub>S) می‌باشد. شکل آخال‌ها بر روی فشار هیدروژن بوجود آمده در فصل مشترک، سیستم تنش اطراف آخال و نفوذ هیدروژن به طرف ذرات اثر می‌گذارد. همه اطلاعات موجود، از اثرات مضر شکل‌های کشیده شده آخال‌ها صحبت می‌کنند. در این شکل‌ها فشار بالاتر بوده و تنش کششی نیز بالا می‌باشد، بنابراین شکل‌های کروی قابل قبول تر هستند. این شکل‌های کروی می‌توانند توسط روش‌های ذیل به وجود آیند:

۱- با اضافه کردن عناصر کلسیم یا عناصر قلیایی کمیاب

۲- توسط کم کردن اندازه آخال‌ها یا ذرات

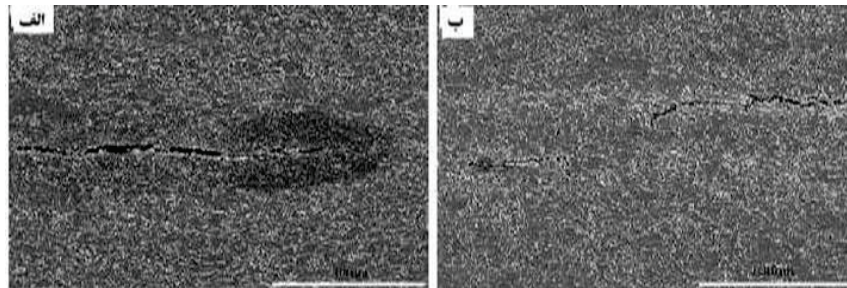
۳- عملیات ترمومکانیکی خاص [۸]

اندازه و شکل ناخالصی‌ها در فولاد به نسبت Ca/S در فولاد بستگی دارد. با افزایش یافتن نسبت Ca/S حساسیت به آسیب هیدروژنی کاهش می‌یابد. مطابق با نتایج، حساسیت فولاد به SSC و HIC به تنش‌های موضعی اطراف ناخالصی‌های سخت و بزرگ بستگی دارد. این تنش‌های موضعی می‌توانند بیشتر از استحکام تسلیم عمل کنند [۷].

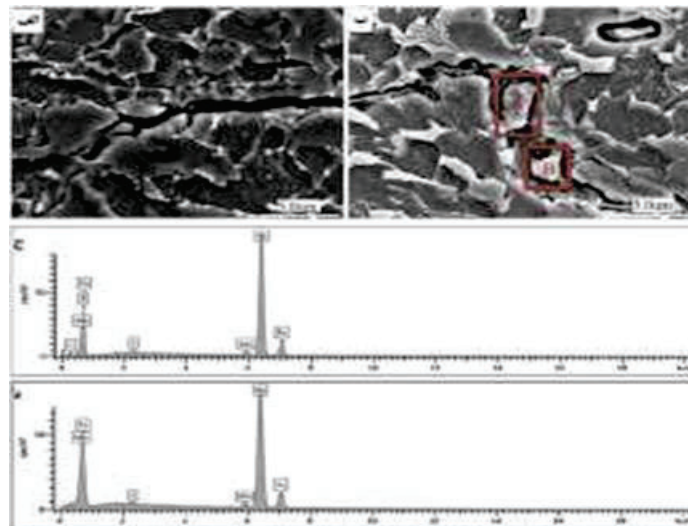
شکل ۶ ترک‌های HIC به وجود آمده در دو فولاد X60 و X70 را نشان می‌دهد. فریت چند ضلعی در نمونه‌های X60، فریت سوزنی در نمونه‌های X70 و ذرات ریز مارتنزیت در هر دو نوع فولاد دیده شده است. محققان به این نتیجه رسیده‌اند که شروع اولیه ترک‌ها از ناخالصی‌های اکسیدی غیر فلزی در هر دو نمونه می‌باشد، اما همین ترک‌ها در نمونه X70 در امتداد ناخالصی‌های سولفید منگنز شروع شده است. تمام پارامترهای HIC شامل CTR، CLR و CSR برای نمونه X70 مقدار بیشتری نسبت به فولاد X60 دارد. این نشان می‌دهد نمونه X70 حساسیت بیشتری به HIC نسبت به X60 دارد [۱۰، ۱۱]. گزارش شده است که محدوده قابل قبول برای CTR، CLR و CSR به ترتیب کمتر از ۵٪، ۱۵٪ و ۲٪ می‌باشد [۱۰].

سولفور به عنوان یکی از مهمترین عناصر برای افزایش قابلیت HIC شناخته شده است. مقدار سولفور در هر دو نمونه مقدار پایین‌تری (کمتر از ۰.۰۰۳٪ وزنی در هر دو فولاد) می‌باشد و کمتر از درصد ناخالصی MnS در فولادها می‌باشد. نتایج SEM و EDXS نشان می‌دهد که هیچ آخال MnS در فولاد X60 پیدا نشده است. در هر دو نمونه، ناخالصی‌های مشاهده شده مخلوطی از اکسیدهای شامل Mg - O - Al - Ca - Ti - O، Si - Ca - Al - Mg - O، Al - Ca - O، Mg - Al - Ca - O، Al - Mg - O و Mg -

Ti - O می‌باشند. شکل ۷ الف و ب نشان می‌دهد که یک ترک در مقطع عرضی ضخامت میانی فولاد در هر دو نمونه X70 و X60 وجود دارد. نتایج EDS (شکل ۷-ج و د) نشان می‌دهد که ترک در نمونه X70 از ناخالصی‌های سولفید منگنز شروع شده است. یک نکته مهم این است که همه ترک‌های HIC در مرکز ضخامت در جهت نورد در هر دو نمونه‌های X60 و X70 ظاهر شده است [۱۰،۱۱].



(شکل ۶) ترک‌های HIC در نمونه‌های API الف (X70، ب) X60 [۱۰].

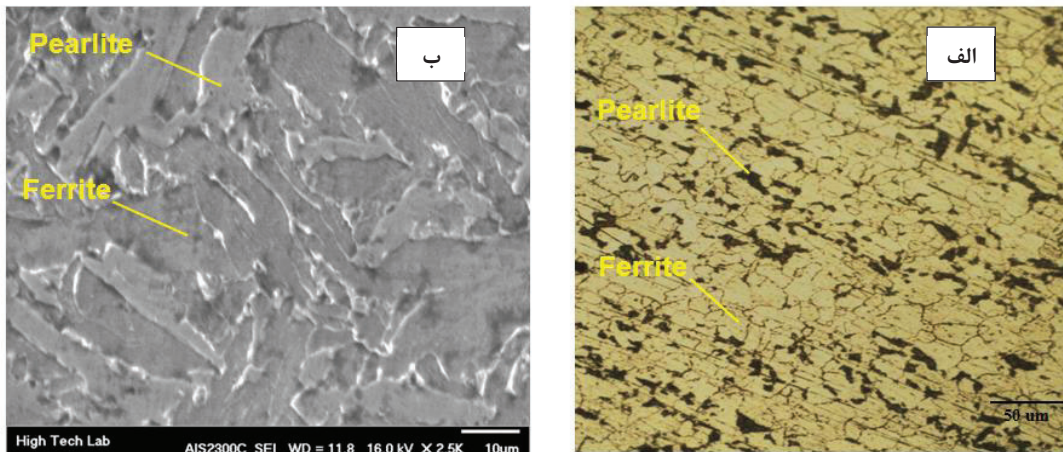


(شکل ۷) مکان‌های شروع ترک‌ها در فولاد API، الف) X60، ب) X70، ج) و د) آنالیز EDS مناطق A و B [۱۰].

### ۳-۲- بررسی ریز ساختاری نمونه فولاد X52

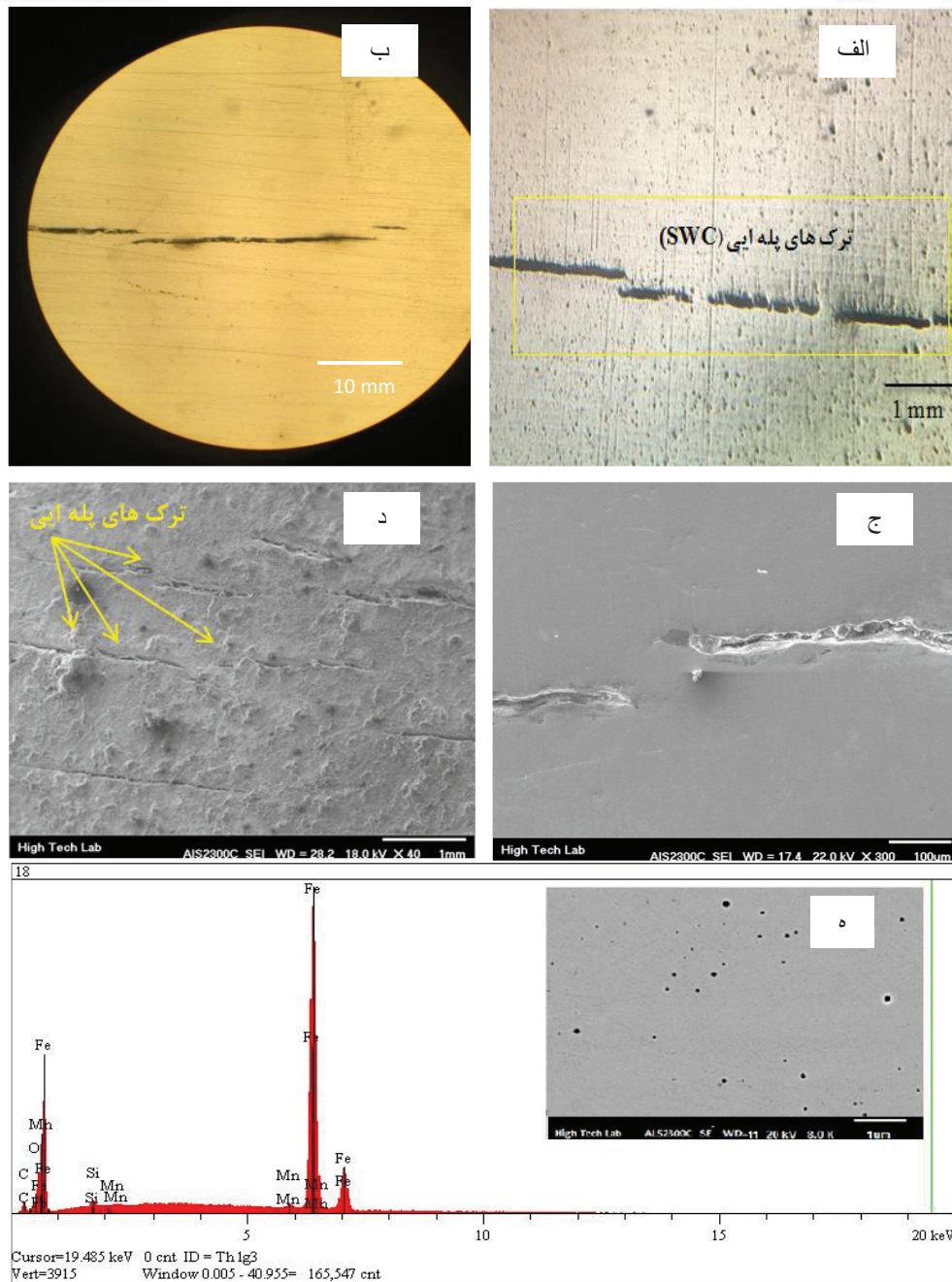
ریز ساختار نمونه فولاد X52 توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۸). آنالیز عددی ریز ساختار و متالوگرافی کمی نشان می‌دهد که درصد فاز فریت و پرلیت به ترتیب ۶۵ و ۳۵٪ است. تصویر ۸-الف، ریز ساختار فریت گسترده با اندازه دانه ۶ تا ۲۰ µm می‌باشد که با استفاده از نرم افزار متریال پلاس (Material Plus) اندازه گیری شده است. باندهای پرلیت که به دلیل فرآیند نورد فولاد در ریز ساختار تشکیل شده اند را توسط میکروسکوپ نوری نمایش می‌دهد. همچنین تصویر ۸-ب نیز، در بزرگنمایی بالاتر توسط میکروسکوپ SEM جزئیات ساختار را به تصویر کشیده است. ریز ساختار فولاد بیشتر دربرگیرنده ی فریت (بعنوان فاز زمینه) و پرلیت است. فاز فریت که بخش زیادی از

ساختار را فرا می‌گیرد، روشن و فاز پرلیت به شکل نواحی تیره رنگ آشکار می‌شود. مقدار کم فاز پرلیت در اینگونه فولادها با توجه به مقدار کم کربن قابل پیش‌بینی است.



(شکل ۸) تصویر (الف) میکروسکوپ نوری و (ب) تصویر SEM از نمونه فولاد X52 لوله مورد مطالعه

تصاویر و آنالیز EDS نمونه‌های آماده شده در جهت طولی لوله در شکل ۹-الف تا ه نشان داده شده است که در آن SWC (با مستطیل زرد نشان داده شده) مشخص است. علاوه بر این، یکی از SWC های حاصل از تلاقی دو ترک در شکل ۹-ج نشان داده شده است. همچنین در تصاویر ریز ساختار حاصل از میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی‌های مختلف نشان دهنده ترک گام به گام و پله ای می‌باشد. از تجزیه و تحلیل EDS برای بررسی و مشخص نمودن هر نوع ناخالصی موجود در ترک استفاده شد. همانطور که در شکل ۹-ه مشاهده می‌شود، این ترکیب غنی از منگنز و گوگرد است، بنابراین، این ترکیب به احتمال بالا سولفید منگنز (MnS) است. فولادهای با گوگرد بیشتر از ۰/۰۰۲ درصد مستعد به آسیب HIC هستند زیرا آخال‌های MnS در طول نورد گرم باعث ایجاد عیوب لایه ای و صفحه ای (جدالایگی-تورق) می‌شود که در آن هیدروژن به راحتی به دام می‌افتد و منجر به آسیب HIC می‌شود [۱۲]. علاوه بر آخال‌ها و رسوبات که نقش مهمی در ایجاد ترک دارند، ریزساختار فولاد عامل مهم تری می‌باشد. تمامی ترک‌ها در وسط مقطع ورق فولادی می‌باشد. ترک‌ها در جایی پیشروی کرده که پرلیت انباشتگی داشته، به دلیل سختی بالای این ساختار است که امکان پیشروی ترک را می‌دهد. پرلیت از فریت و سمنتیت می‌باشد و لایه میانی این دو فاز می‌تواند به عنوان یک تله هیدروژنی عمل کند. دلیل ترک‌های پله ایی توزیع ناهمگن آخال‌ها و رسوبات در مقطع عرضی قطعه می‌باشد.



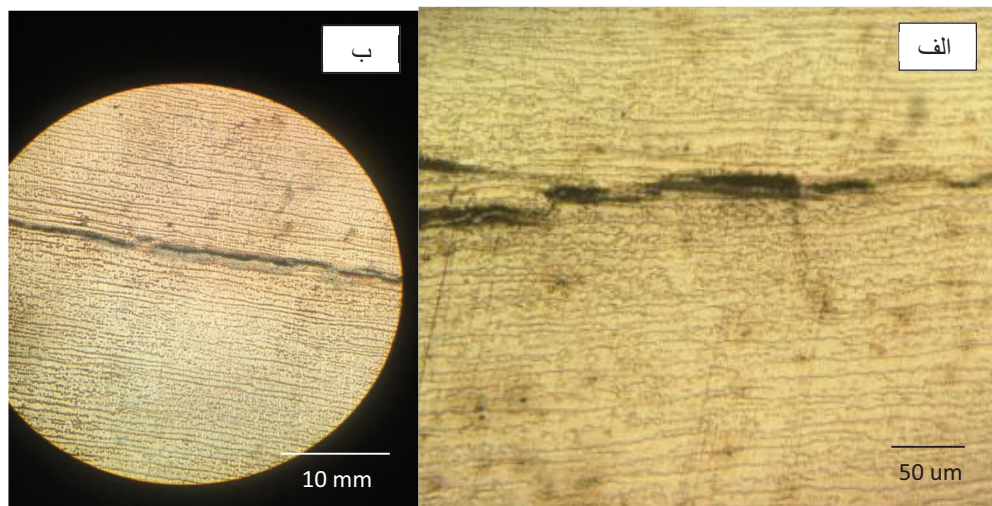
(شکل ۹) الف) تصویر میکروسکوپی، ب) تصویر SEM. ج-د) ترک خوردگی پله ای در لوله آسیب دیده، (ه) آنالیز نقطه ای EDS از آخال های MnS.

### ۳-۳- اثر ریز ساختار و ناخالصی ها در تشکیل HIC

ریز ساختار و ناخالصی ها دو پارامتر مهم در جوانه زنی و رشد ترک های هیدروژنی هستند. فاز فریت در فولاد خطوط لوله دارای نرم ترین ریز ساختار است و بنابراین مقاومت بالایی در برابر شکل گیری ترک های هیدروژنی از خود نشان می‌دهد. با

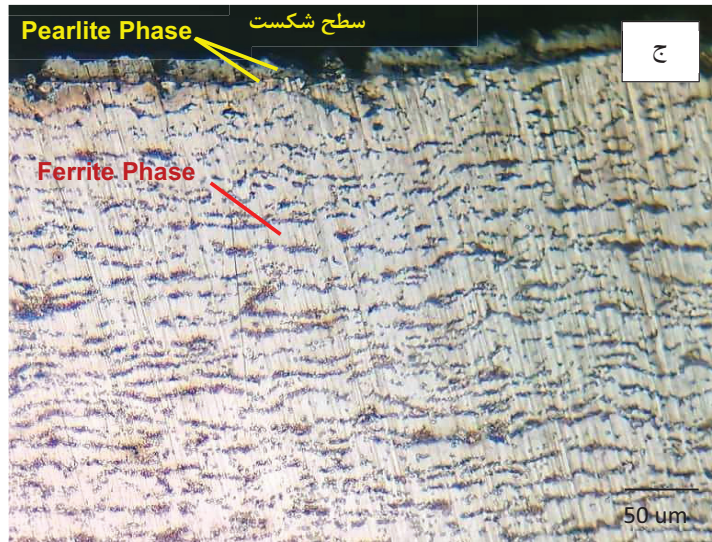
این وجود این فاز از استحکام کافی برخوردار نیست. برای رفع این مشکل، عناصر دیگری مانند کربن و منگنز به فولاد اضافه می‌شوند که باعث تشکیل فاز پرلایت می‌شوند. پرلایت یک فاز مستقل نیست، بلکه متشکل از فازهای فریت و سمنتیت (کاربید آهن) است. سمنتیت یک فاز ترد است که باعث افزایش استحکام فولاد می‌شود. همانگونه که در شکل ۱۰ نشان داده شد، پرلایت‌ها در ریز ساختار فولاد به صورت نوارهایی موازی با یکدیگر هستند که باعث شکل‌گیری پدیده بندینگ<sup>۲</sup> در ریزساختار می‌شوند. این ویژگی در طی فرآیند نورد لوله رخ می‌دهد. از آنجا که پرلایت یک فاز ترد است، بنابراین باعث افزایش استحکام و کاهش چقرمگی فولاد شده و یک ناحیه مستعد را برای جوانه‌زنی و رشد ترک‌های هیدروژنی فراهم می‌کند. همانطور که در شکل (۱۰-الف تا ج) نشان داده شده است، HIC شناسایی شده در نمونه مورد مطالعه به موازات باند های پرلایت و در جهت محور لوله شکل گرفته است. این باندهای پرلایت مقاومت فولاد در برابر HIC را کاهش داده و با ایجاد تله‌های هیدروژنی، سختی آن را افزایش می‌دهند.

با استفاده از فرآیندهای کنترل شده ترمومکانیکال (TMCP)<sup>۳</sup> و تاثیر پارامترهای مختلف نورد گرم (تعداد مراحل نورد، دمای پایانی نورد، سرعت نورد) می‌توان درصد پرلایت در لوله های X52, X60 و X70 را کاهش داد. در یک کرنش ثابت، با افزایش تعداد مراحل نورد، به دلیل اینکه نمونه تعداد چرخه ی بیشتری از فرایند تغییر شکل و تبلور مجدد را تجربه می‌کند، اندازه دانه ریز می‌شود. درصد فاز پرلایت کاهش می‌یابد. همچنین به دلیل کاهش دمای پایانی نورد، مقدار فاز فریت زیاد و مقدار پرلایت کاهش می‌یابد. افزایش تعداد مراحل نورد مقدار فریت زیاد و مقدار پرلایت کاهش می‌یابد. همچنین گزارش شده با ریزتر شدن دانه های آستنیت در تعداد مراحل بیشتر نیز انتظار می‌رود که درصد فاز پرلایت کمتر شود [۱۳،۱۴].



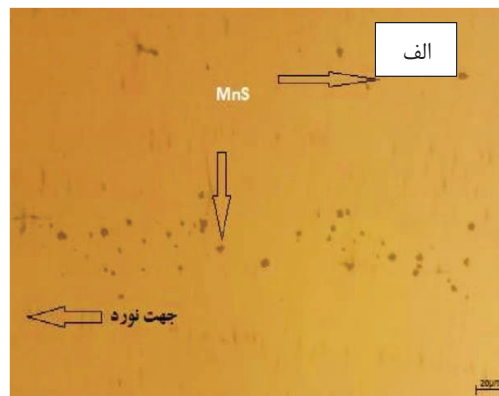
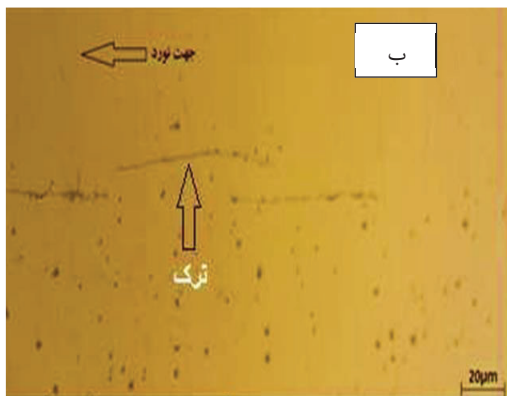
<sup>2</sup> Banding Phenomenon

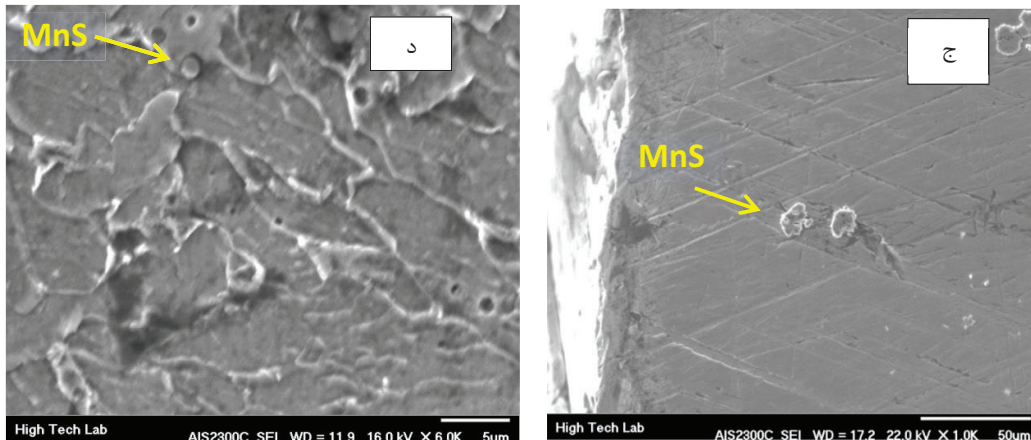
<sup>3</sup> Thermo -Mechanically Controlled Process



(شکل ۱۰) تصاویر پدیدۀ نواری شدن در ریزساختار فولاد X52.

ترک های هیدروژنی بیشتر در نواحی مرکزی یا نزدیک به مرکز سطح مقطع نمونه آغاز شده و گسترش یافته است (شکل ۱۱). این منطقه جدا شده در ناحیه جدایش مرکزی عناصر رخ می‌دهد. موقع ساخت و قالب گیری شمش های فولادی عناصر با نقطه ذوب پایین موقع انجماد به سمت وسط ضخامت رانده می‌شود و موقع نورد گرم نیز در آن ناحیه تجمع می‌کند. روش های کنترل این موارد مخرب، فرآیند ترمودینامیکی جهت کاهش تجمع فازهای سخت و آخال ها در وسط ضخامت ورق فولادی در حین نورد گرم مبتنی به زمان آغاز و پایان سرد کردن و تعداد سیکل های سرد کردن در نورد گرم پیشنهاد شده است. اما این فرآیند های ترمودینامیکی بطور کامل جهت از بین بردن تجمع فاز های سخت و آخال ها و توزیع همگن آن بطور موثر واقع نشده است. مشاهده می‌شود که کسر سطحی فاز پرلیت در ناحیه جدایش بالاتر از سایر نواحی است و از سختی بالاتری نسبت به سایر مناطق برخوردار است، در نتیجه این ناحیه دارای حساسیت بیشتری برای ایجاد و توسعه HIC بوده است [۱۷،۱۶،۱۵].





شکل (۱) وجود ناخالصی‌های MnS در ریزساختار فولاد به عنوان نقاط بلقوه شروع ترک هیدروژنی. الف و ب تصویر میکروسکوپ نوری. ج، د تصویر میکروسکوپ SEM.

#### ۴- نتیجه‌گیری

ترک‌های هیدروژنی بیشتر در مرکز یا در نزدیکی مرکز سطح مقطع جداره لوله و مخزن آغاز شده و رشد کرده، زیرا کسر حجمی ساختار پرلیت در ناحیه جدایش بالاتر از سایر نواحی بوده و از سختی بالاتری نسبت به دیگر مناطق برخوردار است. ناخالصی‌های MnS در مراحل متالوگرافی و قبل از اچ نمونه‌ها توسط میکروسکوپ نوری در نمونه‌ها مشاهده شده است که این ناخالصی‌ها در اثر نورد در امتداد جهت نورد کشیده شده‌اند. آنالیز EDS صورت‌گرفته از نقاط مختلف، وجود MnS و این ناخالصی‌ها در قطعات مورد بررسی را اثبات می‌کند. بررسی‌های ریزساختاری نشان می‌دهد که تمام نمونه‌ها دارای ریز ساختار شامل ۶۵٪ فریت و ۳۵٪ پرلیت می‌باشند. نتایج میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست نمونه‌های کشش، وجود ترک‌های ریز به وجود آمده در این نقاط را نشان می‌دهد. آنالیز EDS صورت‌گرفته از این ترک‌ها حضور ناخالصی‌هایی مانند آلومینیوم، منگنز، گوگرد و کلسیم را نشان می‌دهند، که این ناخالصی‌ها در بوجود آمدن ترک‌های HIC موثر می‌باشند. در نمونه‌های ترک‌های هیدروژنی به وجود آمده ناشی از محیط  $H_2S$  مشاهده شده، که ترک‌ها فارغ از نوع ریز ساختار به صورت پله‌ای گسترش پیدا کرده است. ترک‌ها از محل ناخالصی‌ها به وجود آمده است و در امتداد همین ناخالصی‌ها که در اثر نورد تغییر شکل پیدا کرده و کشیده شده‌اند، گسترش پیدا کرده است. ترک‌ها به شکل HIC بوده‌اند. در مناطقی که کلسیم وجود داشته است ناخالصی تغییر شکل پیدا نکرده‌اند و این نشان می‌دهد که کلسیم باعث افزایش استحکام ناخالصی و در نتیجه جلوگیری از تغییر شکل آن در طی فرایند نورد می‌شود. اجرا و استقرار سیستم ارزیابی FFS می‌تواند باعث افزایش عمر مفید تجهیزات کارکرده شود. در بعضی موارد، این روش اجازه می‌دهد تا تجهیزات دارای ترک را بدون انجام تعمیرات در شرایط سرویس نگه‌داشت و منجر به کاهش و حتی حذف هزینه‌های بالای مربوط به تعمیر و همچنین کاهش خاموشی‌های دستگاه‌ها شود.



## ۵- مراجع

1. API 579-1/ASME FFS-1, Fitness-For-Service, 2021 Edition, Washington, D.C.: American Petroleum Institute, 2021.
2. D. A. Osage, P. Krishnaswamy, D. R. Stephens, et al., "Technologies for the Evaluation of Non-Crack-Like Flaws in Pressurized Components," WRC Bulletin 465, Welding Research Council, New York, NY, 2001.
3. J. L. Gonzalez-Velazquez, A Practical Approach to Fracture Mechanics, Elsevier Inc., Netherlands, 2020.
4. P. Peng, J. Liu, F. Huang, Q. Hu, C. Cao, and S. Hou, "Comparative study of non-metallic inclusions on the critical size for HIC initiation and its influence on hydrogen trapping," International Journal of Hydrogen Energy, vol. 45, no. 22, pp. 12616-12628, 2020.
5. C. F. Dong, Z. Y. Liu, X. G. Li, and Y. F. Cheng, "Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking," International journal of hydrogen energy, vol. 34, no. 24, pp. 9879-9884, 2009.
6. Z. Y. Liu, X. Z. Wang, C. W. Du, J. K. Li, and X. G. Li, "Effect of hydrogen-induced plasticity on the stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in simulated soil environments," Materials Science and Engineering: A, vol. 658, pp. 348-354, 2016.
7. M. Elboudjaini, and R. Revie, "Metallurgical factors in stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen-induced cracking (HIC)," Journal of solid state electrochemistry, vol. 13, pp. 1091-1099. 2009.
8. G. Domizzi, G. Anteri, & Ovejero-Garc, J, "Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels", Corrosion Science, vol. 43, pp. 325-339. 2001.
9. API Specification 5L. Forty-Fifth Edition. Specification for Line Pipe. 2012.
10. M. Mohtadi-Bonab, J. Szpunar, & S. Razavi-Tousi, "A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X52 and X70 pipeline steels," Engineering failure analysis, vol. 33, pp. 163-175. 2013.
۱۱. شهاب الدین زنگنه، فرزاد پهنانه، رضا بختیاری، بختیار زندی نوا، "صلاحیت ادامه سرویس FFS برای لوله های تقطیر آب دارای ریز ترک جوش"، هشتمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی، تهران، ایران، مهر ماه، ۱۳۹۸.
۱۲. فرزاد پهنانه، شهاب الدین زنگنه، فرید نعیمی، " مطالعه موردی، معرفی و کاربرد استاندارد API 579-1/ASME FFS-1 در جهت حفظ دارایی های فیزیکی و تخمین عمرباقیمانده تجهیزات در صنایع نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی " ، دوازدهمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی، تهران، ایران، آذر ماه ، ۱۴۰۲.
13. B. Guo, & et al, "Effect of Finish Rolling Temperature on the Microstructure and Tensile Properties of Nb–Ti Microalloyed X52 Pipeline Steel". Metals, 6. 323. 2016.
14. I. Dey, & et al, "Effects of cooling rate and strain rate on phase transformation, microstructure and mechanical behaviour of thermomechanically processed pearlitic steel", Journal of Materials Research and Technology, 2685-2698. 2019.
15. F. Pahnaneh. Sh. Zangeneh. F. Naeimi "Microstructure Analysis and Fitness-for-Service Assessment of Hydrogen-Induced Cracking in an Amine Tower". J Fail. Anal. and Preven. 2024.
16. Sh. Zangeneha, and H. R. Lashgarib, "Fitness-For-Service Assessment of a Hydrogen-Induced Crack in An Inlet Gas Separator Pressure Vessel Using Computational Modelling", Engineering Failure Analysis ,Volume 160, June 2024.
17. F. Pahnaneh, Sh.Zangeneh, F.Naeimi,"Analysis of Hydrogen-Induced Cracking and Lamination in a Pipeline Steel Based on Fitness-For-Service Assessment", Journal of New Materials Summer, Volume13,Issue 48. 2022.



## Investigation of the Influence of Non-Metallic Inclusions on the Initiation and Growth of Lamination and HIC Defects in Pressure Equipment, Using an FFS Evaluation

Farzad Pahnaneh<sup>1\*</sup>, Shahabdin Zangeneh<sup>2</sup>, Bakhtiar Zandinava<sup>3</sup>

<sup>1\*</sup> Fan Foolad Sabin Knowledge-Based Company, Kermanshah, Iran

<sup>2</sup>Department of Materials and Textile Engineering, Faculty of Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran.

<sup>3</sup> PhD Student, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

[f.pahnaneh@iau.ac.ir](mailto:f.pahnaneh@iau.ac.ir)

### *Abstract*

Fitness-For-Service (FFS) assessments provide a comprehensive understanding of the remaining serviceability of damaged equipment in the oil, gas, petrochemical and power industries. One of the major challenges in these sectors is the occurrence of lamination and hydrogen-induced cracking (HIC) in pressure equipment operating in sour environments. In this study, to ensure practical relevance, API 5L Grade X52 and X60 pipelines widely used for oil and gas transmission as well as a SA 516 Gr70 N pressure vessel were evaluated. Microstructural examinations using optical microscopy and SEM revealed that stepwise cracking (SWC) caused by MnS inclusions is the primary mechanism of HIC initiation. Cracks mainly originated from the mid-thickness region and propagated outward. The average yield strength of X52 pipe specimens is 418 MPa, while the average yield strength of HIC-defected specimens is 412 MPa. The tensile strength decreased from 547 MPa to 491 MPa in the damaged samples. The conducted FFS assessments at various levels resulted in significant cost savings, prevention of unnecessary repairs, and improved confidence in the structural integrity and safety of industrial equipment.

**Keywords:** FFS assessment, Lamination, HIC, pressure pipes and vessels.

## ارزیابی تاثیر چایی سبز بر خواص مکانیکی هیدروژل چسبنده ژلاتین-آکریل آمید برای کاربرد پزشکی

مریم ارزگانی<sup>۱</sup>، غزل یعقوبی<sup>۲</sup>، مهشید خرازیها<sup>۳</sup>

۱- کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- هیئت علمی دانشگاه صنعتی اصفهان

Mrym.orozgani@gmail.com

### چکیده

هدف از پژوهش حاضر توسعه هیدروژل بر پایه ژلاتین-آکریل آمید برای استفاده در الکترودها است. در این تحقیق، ابتدا ژلاتین با غلظت‌های مختلف جز چایی سبز اصلاح شد. در ادامه ژلاتین اصلاح شده با آکریل آمید به صورت درجا کراس‌لینک شد. سپس خواص هیدروژل‌ها توسط آزمون‌های طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه، الگو پراش پرتو ایکس و ارزیابی خواص مکانیکی مورد ارزیابی و بهینه‌سازی قرار گرفت. نتایج نشان داد افزایش چایی سبز سبب افزایش استحکام فشاری تا  $2 \pm 11$  و مدول فشاری تا  $4 \pm 13$  مگاپاسکال شد که این به دلیل تشکیل اتصالات عرضی ثانویه است. بر این اساس، هیدروژل چسبنده ژلاتین- پلی آکریل آمید جهت آنالیزهای بعدی انتخاب شد.

کلمات کلیدی: هیدروژل، چایی سبز، ژلاتین، الکترودها.

### ۱- مقدمه

طبق گزارش فدراسیون جهانی قلب، بیماری‌های قلبی عروقی در سال ۲۰۲۱ باعث مرگ  $20/5$  میلیون نفر شدند و شیوع این بیماری‌ها در سراسر جهان در حال افزایش است، بنابراین، نیاز مبرمی به توسعه ابزارهایی برای تشخیص زودهنگام و درمان‌های پیش سلامت شخصی وجود دارد [۱]. الکتروکاردیوگرام به‌طور گسترده‌ای برای تشخیص بیماری‌های قلبی عروقی و پیش سلامت قلب استفاده می‌شود. پیشرفت‌های اخیر منجر به توسعه سیستم‌های الکتروکاردیوگرام برای پایش قلب و بررسی سریع وضعیت آن شده‌اند، که می‌تواند باعث کاهش دفعات مراجعه افراد به بیمارستان‌ها شود [۲]. در بیمارستان‌ها، سیستم‌های الکتروکاردیوگرام معمولاً از الکترودهای یکبار مصرف مرطوب نقره/کلرید نقره یا الکترودهای خشک و کیوم چندبار مصرف، استفاده می‌کنند. الکترودهای خشک قابل استفاده مجدد ناراحت‌کننده هستند و معمولاً نیاز به یک عامل خارجی مانند چسب یا نگهدارنده دارند تا تماس خوبی با پوست برقرار کنند و سیگنال الکتروکاردیوگرام مناسبی به دست آید. اعمال یا برداشتن این الکترودها باعث ناراحتی قابل توجهی برای بیمار می‌شود و برای افرادی با پوست حساس، درد و حساسیت پوستی ایجاد می‌کند. همچنین، این الکترودها نیاز به ضدعفونی دارند و حتی پس از ضدعفونی یا در نتیجه ضدعفونی ناکافی می‌توانند به گسترش عوامل بیماری‌زای مقاوم به آنتی‌بیوتیک منجر شوند. اکنون، الکترودهای خشک در بسیاری از نقاط جهان همچنان مورد استفاده قرار می‌گیرند، زیرا قیمت هر الکترودها مرطوب با ویژگی‌هایی نظیر ملایمت برای پوست و قابلیت جدا شدن آسان، در حال افزایش است. الکترودها ایده‌آل با دارا بودن خاصیتی مانند چسبندگی خوب به بافت، زیست‌سازگاری، خاصیت زیست‌تقلیدی، استحکام خوب و ضدحساسیت و آنتی‌باکتریال برای بهبود عملکرد دستگاه دارای اهمیت است [۳]. از این رو استفاده از هیدروژل‌های چسبنده مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته‌اند.

در حال حاضر، طیف گسترده‌ای از مواد پلیمری طبیعی و سنتزی برای کاربرد در الکترودها وجود دارد و به صورت تجاری نیز در دسترس هستند. یکی از متداول‌ترین پلیمرهای مورد استفاده در این زمینه، ژلاتین است. ژلاتین به دلیل هزینه پایین، خاصیت آنتی‌ژنی کم، قابلیت تخریب آنزیمی و زیست‌سازگاری بسیار خوب در محیط‌های فیزیولوژیکی مورد توجه قرار گرفته است [۴]. از جمله ویژگی‌های منحصر به فرد ژلاتین می‌توان به آبدوستی، فعالیت سطحی بالا، قابلیت تشکیل ژل و کنترل گرانروی آن اشاره کرد.

با این حال، به دلیل خواص مکانیکی ضعیف و سرعت تخریب بالا، این پلیمر ممکن است در محیط‌های فیزیولوژیکی پایداری ابعادی خود را از دست بدهد [۵]. علاوه بر این، ژلاتین رفتار آنتی‌باکتریال قبل‌توجهی ندارد؛ به همین دلیل معمولاً همراه با پلیمرهای مصنوعی و عوامل آنتی‌باکتریال طبیعی برای بهبود این نواقص به کار می‌رود. از جمله مواد ضد میکروبی طبیعی مهم می‌توان به مشتقات پلی‌فنولی چایی‌سبز اشاره کرد. همچنین، برای اصلاح خواص ضعیف ژلاتین، استفاده از هیدروژل‌های مصنوعی مانند پلی‌آکریل‌آمید و مشتقات آن مورد توجه قرار گرفته است، زیرا این مواد دارای نرخ تخریب کمتر، خواص مکانیکی بهتر و جذب آب پایین‌تر هستند [۶]. در این میان، هیدروژل‌های مبتنی بر پلی‌آکریل‌آمید به دلیل مقرون‌به‌صرفه بودن، پلیمریزاسیون آسان و ایجاد شبکه‌های اتصال عرضی شیمیایی پایدار، به طور گسترده مورد استفاده و گزارش قرار گرفته‌اند. از دیگر چالش‌های ژلاتین، عدم هدایت الکتریکی کافی است. استفاده از انواع گوناگون پلیمرهای هادی جریان الکتریکی، نانوذرات فلزی و نانومواد کربنی در زمینه پلیمری، رایج‌ترین راه جهت بهبود خواص هدایت الکتریکی آن است. هدف از انجام این پژوهش، ارزیابی تاثیر چایی‌سبز بر خواص مکانیکی هیدروژل چسبنده ژلاتین-آکریل‌آمید برای کاربرد پزشکی است. در ادامه، به منظور بررسی تأثیر مقادیر مختلف چایی‌سبز بر ویژگی‌های هیدروژل تهیه‌شده، نمونه‌ها تحت آزمون‌های طیف‌سنجی مادون قرمز، ارزیابی استحکام مکانیکی و پراش پرتو ایکس قرار گرفتند.

## ۲- روش پژوهش

### ۲-۱ مواد

ژلاتین نوع (A)، سدیم متاپریودات ( $\text{NaIO}_4$ )، دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO)، ال-آرژنین، ان‌هیدروکسی‌سوکسینیمید (NHS) و اتیل-(۳-دی‌متیل‌آمینوپروپیل) کاربودی‌ایمید (EDC)، همچنین ۲،۲-دی‌فنیل-۱-پیکریل‌هیدرازیل (DPPH) و آکریل‌آمید (AM) از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شدند. چایی‌سبز طبیعی نیز از فروشگاه گیلانیتو خریداری شد. ترکیبات N,N-متیلن‌دی‌آکریل‌آمید (MBA) و آمونیوم پرسولفات (APS) توسط شرکت Merck تأمین گردیدند. در تمامی آزمایش‌ها از آب دیونیزه (DI) استفاده شد.

### ۲-۲ سنتز چایی‌سبز (Greentea)

برای، تهیه عصاره چایی‌سبز ابتدا پودر آسیاب شده چایی‌سبز را در ۲۰۰ میلی‌لیتر اتانول به مدت ۴۰ دقیقه روی استیرر در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس محلول مورد نظر به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد و با آب و الکل شستشو داده شد. پودر ته‌نشین شده در فریزر قرار گرفت و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه خشک‌کن انجمادی خشک گردید. پودر به دست‌آمده برای ادامه آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت [۷].

### ۲-۳ سنتز ژلاتین-چایی‌سبز (GelGr)

به منظور تهیه ژلاتین اصلاح‌شده، در مرحله نخست، برای اصلاح ژلاتین با چایی‌سبز، مقدار مشخصی از چایی‌سبز در ۵ میلی‌لیتر از محلول ۵۰ درصد حجمی دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO) حل شد. سپس، سدیم پریودات با غلظت ثابت به محلول چایی‌سبز افزوده شد تا فرآیند اکسیداسیون انجام گیرد. در ادامه، محلولی شامل EDC و NHS با غلظت ثابت تهیه و به محلول فوق‌اضافه گردید. پس از آن، محلول ژلاتین با محلول یادشده مخلوط شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق تحت هم‌زدن قرار گرفت تا واکنش‌ها به طور کامل انجام شوند. محصول حاصل به مدت ۳ روز در برابر آب دیونیزه دیالیز شد و در نهایت، به مدت ۱ روز در دستگاه خشک‌کن انجمادی خشک گردید. برای کنترل و بهینه‌سازی خواص، غلظت چایی‌سبز در نمونه‌های مختلف تغییر داده شد. نمونه خشک‌شده در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد در یخچال نگهداری شد [۷].

### ۲-۴ تهیه هیدروژل ژلاتین - پلی‌آکریل‌آمید

برای سنتز هیدروژل ژلاتین - پلی آکریل آمید، مقدار ۰/۰۳۶ گرم GelGr در ۱ میلی لیتر آب حل شد. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به طور مداوم هم زده شد و سپس اجازه داده شد تا به دمای اتاق خنک شود. در مرحله بعد، مونومر آکریل آمید، ۰/۰۰۴ گرم N,N-متیلن دی آکریل آمید (MBA) و ۰/۰۰۹ گرم آمونیوم پرسولفات (APS) به صورت متوالی و در حین هم زدن به محلول اضافه شدند. در نهایت، مخلوط حاصل در قالب ریخته شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت انکوبه گردید تا هیدروژل تشکیل شود [۸].

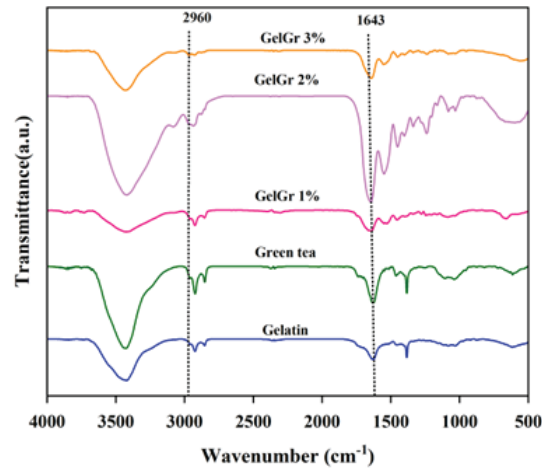
## ۲-۵ مشخصه یابی

طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه مدل (Tensor 27, FTIR, آلمان) برای تجزیه و تحلیل پیوندهای شیمیایی در هیدروژل ها مورد استفاده قرار گرفت. خواص مکانیکی فشاری هیدروژل ها با استفاده از دستگاه Hounsfield H25KS ارزیابی شد. برای بررسی خواص مکانیکی، هیدروژل های تهیه شده تحت آزمون فشار بر اساس استاندارد ASTM D2990 مورد آزمایش قرار گرفتند. آزمون فشار بر روی نمونه های استوانه ای (سه تکرار برای هر نمونه) با قطر ۸ میلی متر و ارتفاع ۴ میلی متر انجام شد. نرخ کرنش برابر با ۲ میلی متر بر دقیقه و نیروی اعمالی ۵۰ نیوتن تا کرنش ۹۰ درصد تنظیم گردید. پس از ثبت منحنی های تنش - کرنش، خواص مکانیکی شامل استحکام و مدول فشاری هیدروژل ها محاسبه شد.

## ۳- نتایج، بحث

### ۳-۱ ارزیابی شیمیایی هیدروژل ژلاتین-چایی سبز

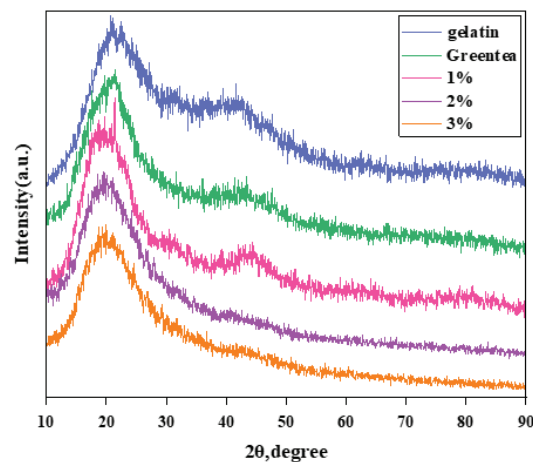
در ابتدا طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه به منظور تایید فرآیند اصلاح ژلاتین انجام شد. شکل ۱ طیف مادون قرمز ژلاتین-چایی سبز را در مقایسه با ژلاتین و چایی سبز نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده میشود یک نوار جذبی در محدوده ۳۲۵۰ تا ۳۶۵۰ دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H است. در تمامی طیف‌ها، پیک در نزدیکی ۲۹۶۰ مشاهده می‌شود که به ارتعاشات کششی و خمشی پیوندهای C-H و همچنین پیوند آمیدی نوع II نسبت داده می‌شود. پیک ضعیفی در ۱۴۵۵ نیز مربوط به ارتعاش خمشی پیوند C-H است. قله‌ی مشخص در ۱۶۴۳ در تمامی طیف‌ها به ارتعاش کششی پیوند C=O امیدوار است که مهم‌ترین پیک در میان جذب‌های ساختار ثانویه‌ی ژلاتین محسوب می‌شود پیک‌های مشاهده شده در ۱۲۴۴ و ۱۵۴۶ به ترتیب مربوط به خم شدن پیوند C-N و پیوند N-H امیدوار هستند. همچنین، پیک ۱۵۱۴ در طیف عصاره‌ی چای سبز بیانگر حضور گروه‌های آروماتیک C=C است و همین پیک با شدت کمتر و هم‌پوشانی با باند امیدوار II در فیلم ژلاتین-چای سبز وجود دارد. پیک‌های ۷۶۰ و ۸۲۵ به ترتیب مربوط به تغییر شکل گروه OH در ترکیبات کاتچین و اپی کاتچین هستند [۹]. از آنجا که پودر عصاره‌ی چای سبز نیز دارای پیک‌های گفته شده می‌باشد، در فیلم ژلاتین-چای سبز این پیک‌ها با پیک‌های ژلاتین هم‌پوشانی پیدا می‌کنند.



شکل ۱- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه مربوط به ژلاتین و چایی سبز در مقایسه با ژلاتین-چایی سبز

### ۳-۲ ارزیابی الگو پراش پرتو ایکس هیدروژل ژلاتین-چایی سبز

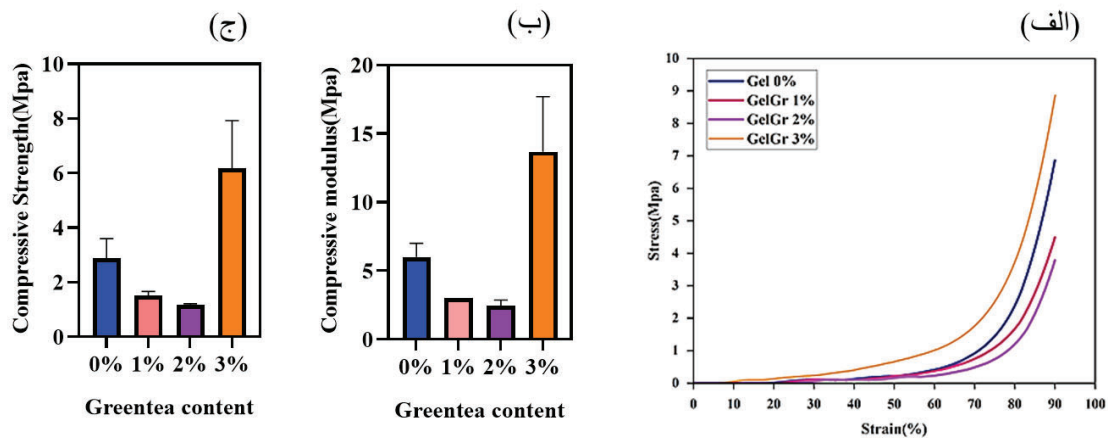
الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به چایی سبز، ژلاتین و ترکیب ژلاتین-چایی سبز در شکل ۲ نشان داده شده است. چایی سبز دارای پیک‌های اصلی پهنی در زوایای  $21/88^\circ$  و  $24/08^\circ$  ( $2\theta$ ) است که نشان‌دهنده ماهیت آمورف آن می‌باشد. الگوهای پراش پرتو ایکس ژلاتین خالص با یک پیک مشخص‌تر در حدود زاویه  $20^\circ$  درجه ( $2\theta$ ) که بیانگر نظم نسبی جزئی در ساختار آمورف ژلاتین است. در الگوی پراش پرتو ایکس هیدروژل‌های حاوی چای سبز و ژلاتین، پیک‌های اختصاصی مربوط به هر دو جزء حفظ شده‌اند، اما مشاهده می‌شود پیکی با شدت کمتر در همان ناحیه زاویه‌ای ( $2\theta$ ) نسبت به نمونه‌های خالص وجود دارد که شدت آن با افزایش درصد چای سبز در هیدروژل، به‌طور تدریجی کاهش یافته است که نشان می‌دهد میزان نظم بلوری در ساختار کاهش یافته و ماهیت آمورف سیستم تقویت شده است. این رفتار می‌تواند به برهم‌کنش‌های میان ترکیبات فنولی چای سبز و گروه‌های عاملی ژلاتین، مانند پیوندهای هیدروژنی، نسبت داده شود که منجر به اختلال در آرایش منظم زنجیره‌های پلی‌پپتیدی و کاهش بلورینگی سیستم شده است. بر این اساس، کاهش شدت پیک‌ها با افزایش مقدار چای سبز می‌تواند به‌عنوان نشانه‌ای از تعامل قوی‌تر میان دو جزء و تشکیل ساختار آمورف‌تر در هیدروژل تعبیر شود.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به ژلاتین و چایی سبز در مقایسه با ژلاتین-چایی سبز

### ۳-۳ ارزیابی خواص مکانیکی هیدروژل ژلاتین-چایی سبز

یکی از مهمترین جنبه‌های الکترودها، عملکرد مکانیکی آن است. خواص مکانیکی مناسب شامل ویژگی‌هایی مانند استحکام فشاری است [۲]. برای بررسی اثر محتوای چایی سبز بر خواص مکانیکی هیدروژل‌ها، آزمون فشار انجام شد. مطابق شکل ۲ (الف) نمودار تنش-کرنش هیدروژل‌ها با تغییر غلظت چایی سبز، در نمونه ۳٪ به طور قابل توجهی تغییر کرد. همانگونه که در شکل ۳ (ب) قابل مشاهده است، با افزایش محتوای چایی سبز از ۰٪ به ۳٪ درصد وزنی، مدول فشاری از  $1 \pm 6$  به  $4 \pm 13$  مگاپاسکال افزایش می‌یابد. علاوه بر این مطابق شکل ۳ (ج)، با افزایش محتوای چایی سبز از ۰٪ به ۳٪ درصد وزنی، استحکام فشاری از  $0.5 \pm 7$  به  $2 \pm 11$  مگاپاسکال افزایش یافت. علت افزایش خواص مکانیکی می‌تواند افزایش چگالی اتصال عرضی در نمونه مورد نظر باشد.



شکل ۳- (الف) نمودار تنش-کرنش فشاری، (ب) مدول فشاری، (ج) استحکام فشاری هیدروژل‌های حاوی غلظت‌های مختلف چایی سبز

### ۴- نتیجه گیری

در این بررسی، هیدروژل ژلاتین-آکریل آمید با غلظت‌های مختلف چایی سبز با موفقیت ساخته شد. افزایش غلظت چایی سبز در هیدروژل منجر به افزایش گروه‌های عاملی فعال و در نتیجه افزایش چگالی اتصالات عرضی شد که افزایش قابل توجه استحکام و مدول فشاری را به دنبال داشت. این خاصیت می‌تواند برای تحمل بارهای مکانیکی بالاتر در زمان چسبیدن و برداشتن از بافت مناسب باشد.



- [1] DeVol, R., and Bedrossian, A. "An Unhealthy America: The Economic Burden of Chronic Disease." Milken Institute, Santa Monica, CA, pp. 1–38, 2007.
- [2] Dondi, M., and Mut Bastos, F. "Nuclear Cardiology: Its Role in Cost-Effective Care." IAEA Human Health Series, vol. 18, no. 1, Vienna: IAEA, pp. 2075–3772, 2012.
- [3] Schofield, J.R. Electrocardiogram Signal Quality Comparison Between a Dry Electrode and a Standard Wet Electrode Over a Period of Extended Wear. Cleveland State University, 2012.
- [4] Nur Mokhammad "Can natural polymers assist in delivering insulin orally" International of Biological Macromolecules ۹۰۱،۲۰۱۷-۸۸۹، ۱۰۳.
- [5] F. Han ،Y. Dong ،Z. Su ،R. Yin ،A. Song ،and S. Li ،"Preparation ،characteristics and assessment of a novel gelatin-chitosan sponge scaffold as skin tissue engineering material ،" International journal of pharmaceutics ،vol. 476 ، pp. 124-13, 2014.
- [6] Gyles ،DesireeAlesa ،A review of the designs and prominent biomedical advances of natural and synthetic hydrogel formulations ،European Polymer Journal ۲۰۱۷، ۳۹۲-۳۷۳، ۸۸.
- [7] Montazerian, H., Davoodi, E., Najafabadi, A.H., Haghniaz, R., Baidya, A., Annabi, N., Khademhosseini, A., Weiss, P.S., "Injectable gelatin-oligo-catechol conjugates for tough thermosensitive bioadhesion", Cell Reports Physical Science, Vol. 4, No. 2, pp. 101259, 2023.
- [8] Liu, H., Li, Z., Zhao, Y., Feng, Y., Zvyagin, A. V., Wang, J., Yang, X., Yang, B., et al., "Novel Diabetic Foot Wound Dressing Based on Multifunctional Hydrogels with Extensive Temperature-Tolerant, Durable, Adhesive, and Intrinsic Antibacterial Properties", ACS Applied Materials and Interfaces, Vol. 13, No. 23, pp. 26770–26781, 2021.
- [9] J. C. Nunes, P. T. S. Melo, M. V. Lorevice, F. A. Aouada, and M. R. de Moura, "Effect of green tea extract on gelatin-based films incorporated with lemon essential oil," Association of Food Scientists & Technologists, Vol. 58, pp. 1–8, 2021.

## اثر زمان همگن‌سازی بر ریزساختار آلیاژ آنتروپی بالای



امیرحسین رضائی<sup>۱</sup>، معصومه سیف‌الهی<sup>۲</sup>، سید مهدی عباسی<sup>۳</sup>

- ۱- دانشجوی دکتری مهندسی مواد و متالورژی، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.
- ۲- دانشیار مهندسی مواد و متالورژی، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.
- ۳- استاد مهندسی مواد و متالورژی، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.  
(Email: m\_seifollahi@mut.ac.ir)

### چکیده

در این پژوهش، تأثیر عملیات حرارتی همگن‌سازی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تحت زمان‌های ۲، ۴، ۱۶ و ۲۴ ساعت بر ریزساختار آلیاژ آنتروپی بالای یونکتیکی  $\text{Ni}_{29.7}\text{Co}_{30}\text{Al}_{18}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{10}\text{W}_2\text{B}_{0.3}$  مورد بررسی قرار گرفت. ریزساختار آلیاژ توسط پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ-های نوری و الکترونی ارزیابی شد. نتایج نشان داد نمونه ریختگی متشکل از حدود ۶۵ درصد فاز زمینه FCC و ۳۵ درصد رسوبات فاز B2 با ساختار BCC است. آنالیزهای ریزساختاری نشان داد که همگن‌سازی تأثیر قابل توجهی بر ریزساختار آلیاژ دارد. با افزایش زمان همگن‌سازی از ۲ تا ۲۴ ساعت، ریزساختار مناطق بین دندریتی شامل رسوبات فاز B2 به صورت چشمگیری تغییر کرده است. به طوری که در مدت زمان ۲۴ ساعت، فاز FCC، حدود ۹۰ درصد و فاز B2 به حدود ۱۰ درصد تغییر کرده است. این نشان می‌دهد، ریزساختار با فرآیند همگن‌سازی به سمت یکنواختی بیشتر پیش می‌رود و رسوبات فاز B2 در زمینه FCC آلیاژ به تدریج توزیع همگن‌تری پیدا کرده و پس از آن حل می‌شوند.

کلمات کلیدی: آلیاژ آنتروپی بالا،  $\text{Ni}_{29.7}\text{Co}_{30}\text{Al}_{18}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{10}\text{W}_2\text{B}_{0.3}$ ، ساختار یونکتیک FCC/B2، ریزساختار.

## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، آلیاژهای آنتروپی بالا (HEAs)<sup>1</sup> به دلیل مجموعه‌ای گسترده از ویژگی‌های ممتاز شامل استحکام بالا در گستره وسیعی از دماها، شکل‌پذیری و چقرمگی شکست قابل توجه، و نیز مقاومت خوب در برابر خوردگی، سایش و پایداری حرارتی به‌عنوان نسل جدید مواد مهندسی پیشرفته، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱]. در میان انواع مختلف HEAs، آلیاژهای آنتروپی بالای یوتکتیکی (EHEAs)<sup>2</sup> به دلیل ترکیب هم‌زمان استحکام و شکل‌پذیری مطلوب و عملکرد مناسب ریخته‌گری اهمیت ویژه‌ای یافته‌اند. ساختارهای دو فاز FCC/BCC در این آلیاژها نقش کلیدی در تعیین رفتار مکانیکی دارند [۲]. با پیشرفت تحقیقات، انواع متعددی از HEAs شامل آلیاژهای آنتروپی بالای عناصر واسطه، آلیاژهای آنتروپی بالای دیرگداز و آلیاژهای آنتروپی بالای یوتکتیکی طراحی شده‌اند [۳-۴]. لو و همکاران [۵] برای اولین بار مفهوم آلیاژهای آنتروپی بالای یوتکتیکی را معرفی کردند؛ و یک آلیاژ از نوع AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> با مورفولوژی لایه‌ای متناوب FCC(L12)/BCC(B2) و ترکیب برجسته‌ای از استحکام بالا (در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد) و انعطاف‌پذیری بالا توسعه دادند. یکی از سیستم‌های آلیاژی که به طور گسترده در زمینه آلیاژهای آنتروپی بالای یوتکتیکی مطالعه شده است، سیستم آلیاژی Al-Co-Cr-Fe-Ni می‌باشد [۶]. تحقیقات در این سیستم آلیاژی منجر به کشف برخی آلیاژها با ریزساختارها و خواص مکانیکی قابل توجه شده است. افزودن تنگستن علاوه بر استحکام بخشی محلول جامد باعث ایجاد ریزساختار یوتکتیک در آلیاژ CoCrFeNi می‌شود [۷]. افزودن مقدار کمی بور به آلیاژ آنتروپی بالای یوتکتیکی باعث استحکام بخشی مرزهای فاز FCC/B2 در دماهای بالا می‌شود [۸]. با وجود پیشرفت‌های حاصل‌شده، تأثیر عملیات حرارتی همگن‌سازی بر ریزساختار و خواص مکانیکی EHEAs کمتر بررسی شده است. عملیات حرارتی همگن‌سازی در دماهای بالا می‌تواند از طریق یکنواخت‌سازی ترکیب شیمیایی و تغییر مورفولوژی رسوبات فاز B2، بر سختی و رفتار مکانیکی آلیاژ تأثیرگذار باشد. هدف پژوهش حاضر، بررسی اثر زمان همگن‌سازی بر ریزساختار آلیاژ آنتروپی بالای Ni<sub>29.7</sub>Co<sub>30</sub>Al<sub>18</sub>Cr<sub>10</sub>Fe<sub>10</sub>W<sub>2</sub>B<sub>0.3</sub> است. این مطالعه که بر روی شمش ۱۰ کیلوگرمی و نزدیک به شرایط صنعتی انجام می‌شود، می‌کوشد رابطه میان شرایط همگن‌سازی و تکامل رسوبات فاز B2 را تبیین کرده و راهنمایی علمی برای بهینه‌سازی عملیات حرارتی در تولید صنعتی آلیاژهای آنتروپی بالا ارائه دهد.

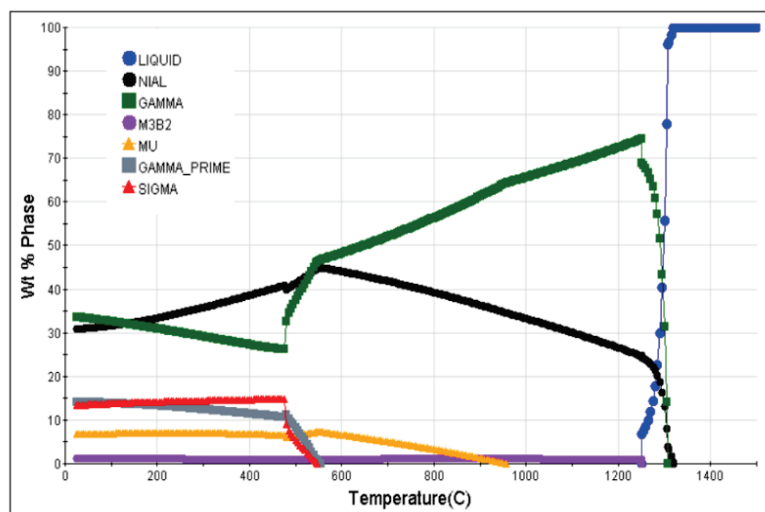
## ۲- روش پژوهش

فرآیند ذوب و آلیاژسازی ترکیب آلیاژی آنتروپی بالای Ni<sub>29.7</sub>Co<sub>30</sub>Al<sub>18</sub>Cr<sub>10</sub>Fe<sub>10</sub>W<sub>2</sub>B<sub>0.3</sub> در یک کوره القایی تحت خلاء (VIM)<sup>۳</sup> و تصفیه آلیاژ در کوره ذوب مجدد تحت خلاء (VAR)<sup>۴</sup> انجام شد. نمونه‌هایی با ابعاد حدوداً ۱×۱×۱ سانتیمتر مکعب تحت عملیات حرارتی همگن‌سازی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲، ۴، ۱۶ و ۲۴ ساعت در کوره مدل AZAR F2L قرار گرفتند، سپس فرآیند سرمایش در هوا انجام شد. برای مشاهده ریزساختار آلیاژ آنتروپی بالا، نمونه‌ها با محلول کالینگ<sup>۲</sup> با ترکیب (5g CuCl<sub>2</sub>+100 mL HCL+100 mL ethanol) به مدت ۲۰ الی ۳۰ ثانیه اچ شدند. ریزساختار نمونه‌ها با میکروسکوپ نوری (OM)<sup>۵</sup> مدل OLYMPUS و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۶</sup> مدل VEGA3 مشاهده شد. توزیع عناصر در فازهای مختلف آلیاژ با استفاده از طیف‌سنج پراکندگی انرژی (EDS)<sup>۷</sup> تجزیه و تحلیل شد. شناسایی فازها و ساختارهای کریستالی با دستگاه پراش اشعه ایکس مدل TongdaTD 3700 و تابش Cu-Kα در محدوده زاویه‌ای ۲۵ تا ۱۰۰ درجه انجام شد.

1 High Entropy Alloys  
2 Eutectic High Entropy Alloys  
3 Vacuum Induction Melting  
4 Vacuum Arc Remelting  
5 Optical Microscopy  
6 Scanning Electron Microscopy  
7 Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

مطابق شکل ۱ شبیه‌سازی ترمودینامیکی آلیاژ با استفاده از نرم‌افزار JMatPro انجام شد. نتایج شبیه‌سازی ترمودینامیکی نشان می‌دهد که آلیاژ دارای ساختار میکروسکوپی دو فازی یوتکتیکی شامل فاز محلول جامد FCC و فاز BCC(B2) خواهد بود. ترتیب انجماد آلیاژ بدین صورت است که ابتدا فاز اولیه FCC جامد می‌شود، سپس فاز B2 در داخل زمینه FCC رسوب می‌کند، سپس مذاب باقیمانده در نواحی بین رسوبات فاز B2 منجر به شکل‌گیری مورفولوژی یوتکتیکی FCC+B2 می‌شود [۹]. همین توالی انجماد باعث جدایش در نمونه ریختگی و تشکیل لایه‌های یوتکتیکی FCC+B2 می‌شود. نکته مهم آن است که شبیه‌سازی وجود نسبت قابل توجهی از فاز B2 را در دمای محیط پیش‌بینی می‌کند؛ فازی که نقش مهم مهار مرز دانه‌ها دارد؛ و در نتیجه ریزساختاری پایدار و ترکیبی عالی از استحکام و شکل‌پذیری ایجاد می‌کند [۱۰-۱۱]. شکل ۱ همچنین نشان می‌دهد که فازهای پایدار در دمای محیط غالباً دو فاز FCC و BCC(B2) هستند و هیچ فاز ثانویه قابل توجهی در شرایط تعادلی تشکیل نمی‌شود.



شکل ۱- نتایج شبیه‌سازی آلیاژ آنتروپی بالای  $Ni_{29.7}Co_{30}Al_{18}Cr_{10}Fe_{10}W_2B_{0.3}$ .

تصویر OM از ریزساختار آلیاژ آنتروپی بالای  $Ni_{29.7}Co_{30}Al_{18}Cr_{10}Fe_{10}W_2B_{0.3}$  در حالت ریختگی در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ریزساختار شامل دو ناحیه دندریتی<sup>۱</sup> و بین دندریتی<sup>۲</sup> می‌باشد. مناطق با رنگ روشن ناحیه دندریتی و مناطق با رنگ تیره ناحیه بین دندریتی را تشکیل می‌دهند. شکل ۲ الف ریزساختار آلیاژ را از لحاظ تشکیل فازهای یوتکتیکی در حالت ریختگی و شکل ۲ ب همان ریزساختار با بزرگنمایی بالاتر را نشان می‌دهد. ریزساختار یوتکتیکی آلیاژ به سه ناحیه قابل تقسیم است:

۱ - فاز پرویوتکتیک یا دندریتهای اولیه مربوط به فاز FCC.

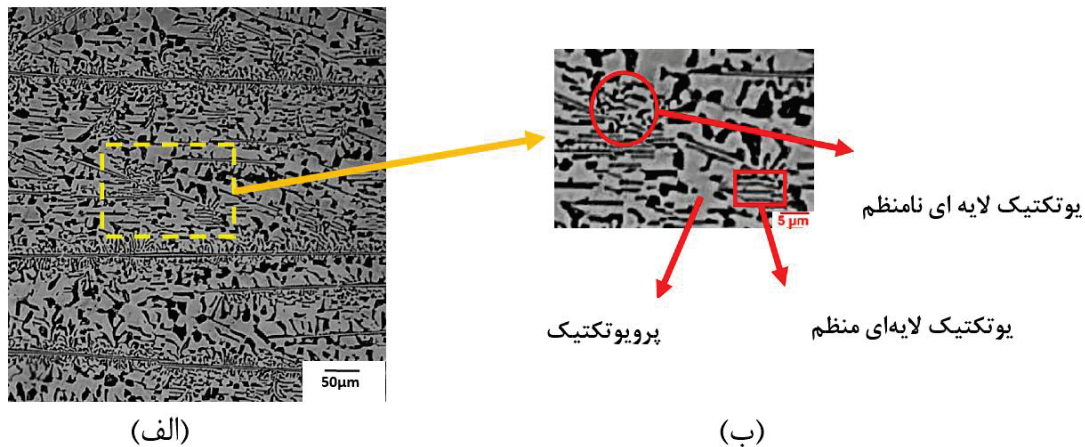
۲ - ناحیه یوتکتیک لایه‌ای منظم (FCC/BCC).

۳ - ناحیه یوتکتیک لایه‌ای نامنظم با توزیع غیر پیوسته (FCC/BCC).

<sup>1</sup> Dendritic

<sup>2</sup> Inter Dendritic

این مورفولوژی ترکیبی نتیجه واکنش یوتکتیکی و جدایش بین‌دندریتی در حین انجماد است. مطابق تحقیق انجام شده [۹] ریزساختار لایه‌ای یوتکتیکی در آلیاژهای آنتروپی بالا به‌طور اساسی در بهبود هم‌زمان استحکام و شکل‌پذیری نقش دارد؛ زیرا حضور لایه‌های دوفازی با مرزهای بین‌فازی نیمه‌منسجم<sup>۱</sup>، موجب افزایش مقاومت در برابر حرکت نابجایی‌ها و علت اصلی افزایش استحکام و شکل‌پذیری در این دسته از آلیاژهاست.



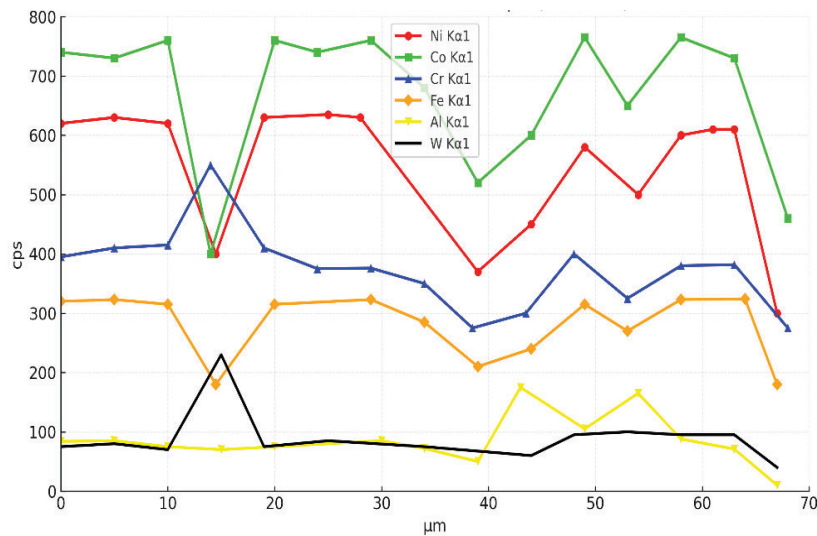
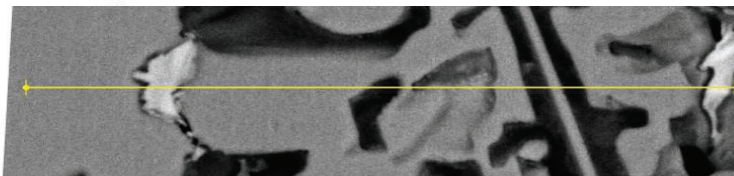
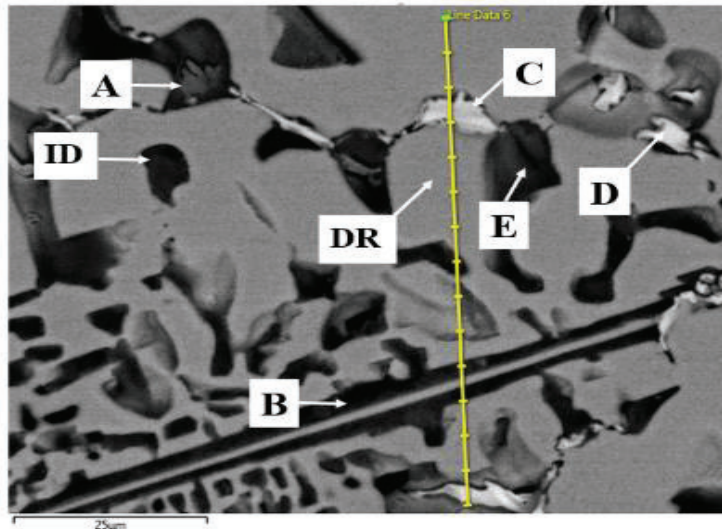
شکل ۲- ریزساختار OM آلیاژ آنتروپی بالای یوتکتیکی  $Ni_{29.7}Co_{30}Al_{18}Cr_{10}Fe_{10}W_2Bo_3$ ، (الف) نمای کلی از ریزساختار در حالت ریختگی، ناحیه مشخص شده با کادر زرد جهت بررسی دقیق‌تر در تصویر (ب) بزرگنمایی شده است. (ب) تصویر بزرگ‌شده از بخش علامت‌گذاری شده در شکل (الف)، که در آن دو نوع فاز یوتکتیکی شامل یوتکتیک لایه‌ای منظم و یوتکتیک لایه‌ای نامنظم با وضوح بیشتر قابل مشاهده هستند. علاوه بر این، حضور فاز پرویوتکتیک نیز که پیش از تشکیل مخلوط یوتکتیک رسوب می‌کند، در این ناحیه مشخص شده است. مقیاس‌های ۵۰ و ۵ میکرومتر به‌ترتیب برای تصاویر (الف) و (ب) است.

شکل ۳، تصویر SEM از ریزساختار ریختگی آلیاژ آنتروپی بالای  $Ni_{29.7}Co_{30}Al_{18}Cr_{10}Fe_{10}W_2Bo_3$  را به همراه آنالیز عنصری خطی نشان می‌دهد. در این تصویر نواحی دندریتی و بین‌دندریتی به وضوح مشخص است. با شروع آنالیز از ناحیه دندریتی، مقدار کروم و تنگستن افزایش پیدا می‌کند؛ که احتمالاً نشان‌دهنده تشکیل فازهای ثانویه TCP<sup>۲</sup> مانند  $\mu$  یا  $\sigma$  می‌باشد. علی‌رغم پیش‌بینی‌های انجام شده توسط پارامترهای الکترونی و نتایج شبیه‌سازی فازی، به دلیل شرایط انجماد غیرتعدالی و جدایش عناصر، احتمال تشکیل فازهای ثانویه TCP وجود دارد.

در سوپرآلیاژهای پایه نیکل و آلیاژهای آنتروپی بالای حاوی عناصری مانند کروم و تنگستن احتمال تشکیل فازهای ثانویه TCP بالاست. فازهای TCP عمدتاً از طریق ایجاد تمرکز تنش و کاهش استحکام مرزها، به خواص مکانیکی سوپرآلیاژهای پایه نیکل آسیب می‌زند [۱۲-۱۳]. در ادامه مجدداً با رسیدن به ناحیه دندریتی مقادیر نیکل، کبالت و آهن افزایش پیدا کرده و با رسیدن به ناحیه بین‌دندریتی مقدار آلومینیوم و نیکل افزایش می‌یابد. مناطق دندریتی غنی از آهن، کبالت و نیکل و بین‌دندریتی غنی از آلومینیوم و نیکل هستند. عناصر با نقطه ذوب بالا مانند تنگستن و کروم ابتدا در مناطق دندریتی منجمد شده و عناصر با نقطه ذوب پایین‌تر مانند آلومینیوم به مناطق بین‌دندریتی پس‌زده می‌شوند. می‌توان انتظار داشت که در طول عملیات همگن‌سازی نواحی بین‌دندریتی در داخل نواحی دندریتی یا FCC حل می‌شوند؛ که نشان می‌دهد آلیاژ در حالت ریخته‌گری شده در وضعیت تعادل نبوده است، که این موضوع می‌تواند به دلیل سرد شدن آلیاژ پس از ریخته‌گری باشد [۱۴].

<sup>1</sup> semi-coherent

<sup>2</sup> Topologically Close-Packed



شکل ۳- SEM به همراه آنالیز عنصری خطی از آلیاژ آنتروپی بالای ریختگی با ترکیب  $Ni_{29.7}Co_{30}Al_{18}Cr_{10}Fe_{10}W_2B_{0.3}$ .

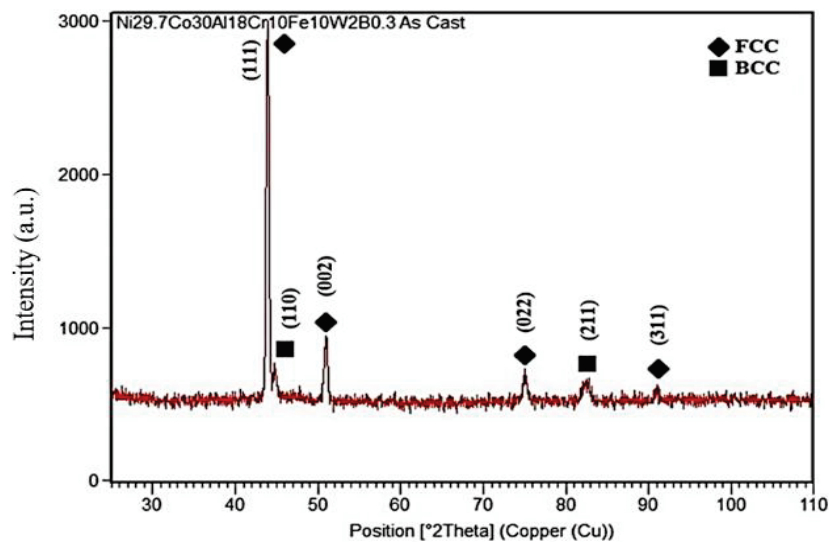
بر اساس کنتراست در SEM، نواحی روشن و تیره به ترتیب متعلق به فازهای زمین FCC و رسوبات (رسوبات فاز B2 با ترکیب NiAl و رسوبات احتمالی نزدیک به ترکیب  $Al_3Ni$ ) هستند. به طوری که طبق تحلیل کارت‌های نرم افزار Xpert HighScore مربوط به شناسایی پیک‌های XRD ممکن است برخی پیک‌های رسوبات  $Al_3Ni$  در موقعیت‌هایی مشابه رسوبات B2 با ساختار BCC ظاهر شوند، ولی از لحاظ بلوری متفاوت و دارای ساختار اورتورومبیک هستند.

برای آلیاژ  $Ni_{29.7}Co_{30}Al_{18}Cr_{10}Fe_{10}W_2B_{0.3}$  از نواحی دندریتی و بین‌دندریتی نمونه ریختگی آنالیز EDS انجام شد؛ که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده و ترکیب نقاط مختلف شکل ۳ مشخص گردیده است. بررسی داده‌های EDS وجود ناهمگنی‌های موضعی، به‌ویژه در توزیع عناصر آلومینیوم، تنگستن و کروم را نشان می‌دهد. انتظار می‌رود این عدم‌یکنواختی‌ها با اعمال عملیات حرارتی همگن‌سازی و در نتیجه توزیع یا انحلال رسوبات فاز B2 و کاهش جدایش عناصر برطرف شود.

جدول ۱- نتایج EDS تعدادی از مناطق دندریتی و بین‌دندریتی نمونه ریختگی در مقایسه با ترکیب شیمیایی اصلی آلیاژ آنتروپی بالای  $Ni_{29.7}Co_{30}Al_{18}Cr_{10}Fe_{10}W_2B_{0.3}$  (بر حسب درصد اتمی).

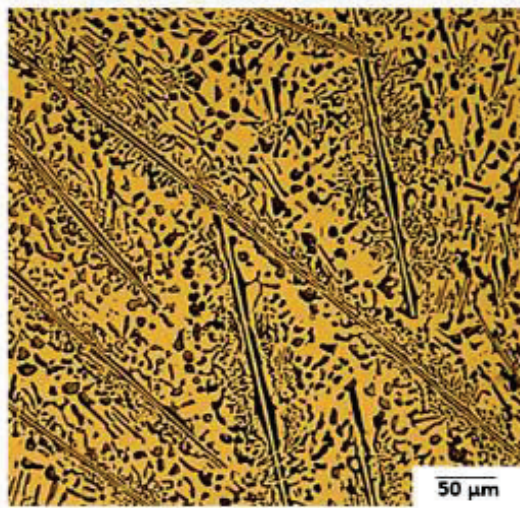
	عناصر آلیاژی آلیاژ آنتروپی بالا (درصد اتمی)							نوع فاز/ترکیب
	Co	Ni	Al	Fe	Cr	W	B	
ترکیب اصلی آلیاژ آنتروپی بالا	30	29.7	18	10	10	2	0.3	FCC+BCC
نقطه (DR)	29.6	24.9	19.4	10.7	11.8	3.8	---	FCC
نقطه (ID)	12.5	9	65.8	4.3	6.2	2.2	---	Al <sub>3</sub> Ni/Orthorhombic
نقطه (A)	38.4	25	8.7	11.7	15	1.1	---	FCC
نقطه (B)	33	27	13	11.6	12	3.1	---	FCC
نقطه (C)	17.6	11.5	1.7	7.4	32.6	29	---	TCP( $\sigma$ or $\mu$ )
نقطه (D)	15	9.2	5	6.8	35	28	---	TCP( $\sigma$ or $\mu$ )
نقطه (E)	28	22.6	20	10	12.5	7	---	NiAl/BCC

شکل ۴ نتایج الگوی XRD آلیاژ در حالت ریختگی وجود فازهای FCC و BCC را نشان می‌دهد. تحلیل کمی XRD بیانگر آن است که درصد حجمی فاز FCC حدود  $65 \pm 3\%$  و فاز BCC حدود  $33 \pm 3\%$  می‌باشد. این مقدار رسوبات فاز BCC(B2)، به‌دلیل عدم یکنواختی در نواحی بین‌دندریتی، ضرورت عملیات همگن‌سازی برای دستیابی به ساختاری یکنواخت‌تر و بهبود تعادل استحکام و چقرمگی را برجسته می‌سازد.

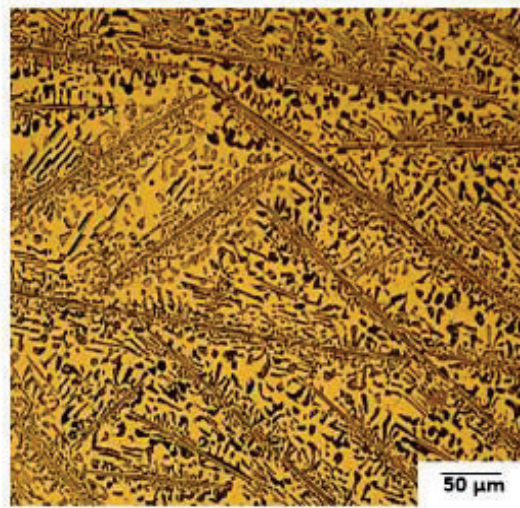


شکل ۴- الگوی XRD نمونه ریختگی آلیاژ آنتروپی بالای  $Ni_{29.7}Co_{30}Al_{18}Cr_{10}Fe_{10}W_2B_{0.3}$

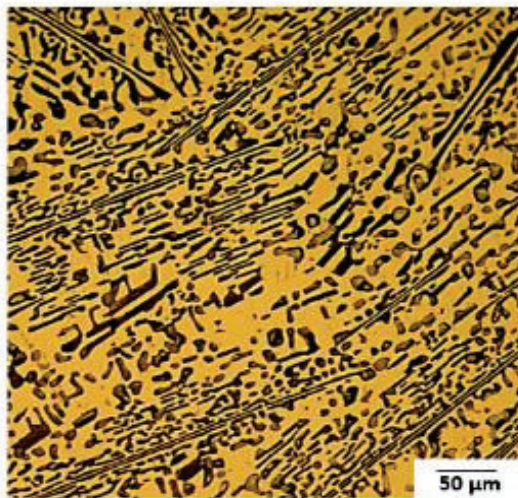
میزان حضور فازهای ثانویه TCP با ساختارهای بلوری خاص و پیچیده که معمولاً در مرزدانه‌ها یا نواحی غنی از عناصر دیرگداز (مانند تنگستن و کروم) تشکیل می‌شوند، در الگوی XRD ناچیز و حدود ۲ درصد از کل ریزساختار را تشکیل می‌دهد. شکل ۵ ریزساختار OM آلیاژ را پس از همگن‌سازی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود با افزایش زمان همگن‌سازی از ۲ تا ۲۴ ساعت، مورفولوژی مناطق بین دندریتی یا رسوبات B2 (مناطق تیره رنگ) به صورت چشمگیری تغییر کرده است. به طوری که ریزساختار به سمت یکنواختی بیشتر پیش می‌رود و رسوبات در زمینه FCC به تدریج توزیع همگن‌تری پیدا کرده و پس از آن رشد و سپس حل می‌شوند. در نمونه ۲ ساعت، ریزساختار دارای لایه‌های یوتکتیکی نامنظم ریز و پراکنده شبیه حالت ریختگی است؛ که نشان‌دهنده عدم تکمیل فرآیند نفوذ و همگن‌سازی می‌باشد.



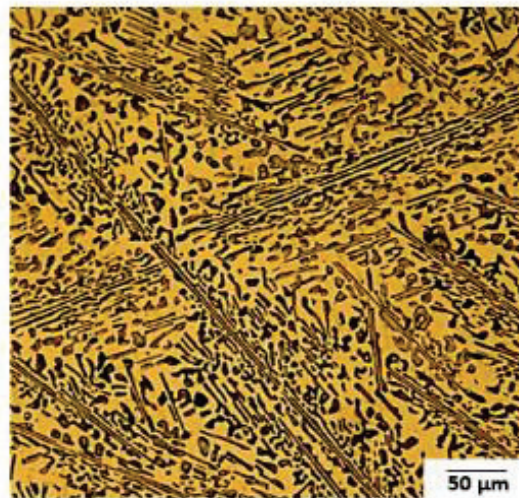
(ب)



(الف)



(د)

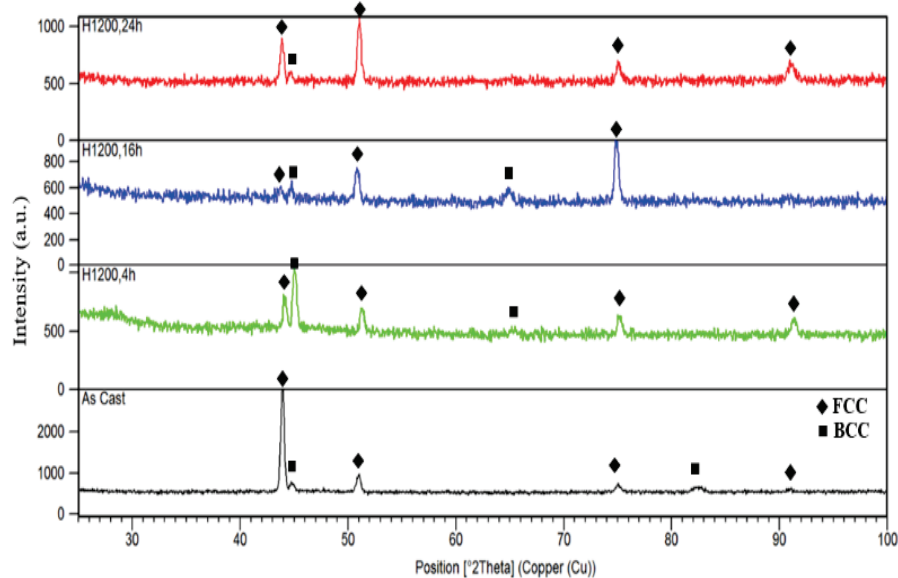


(ج)

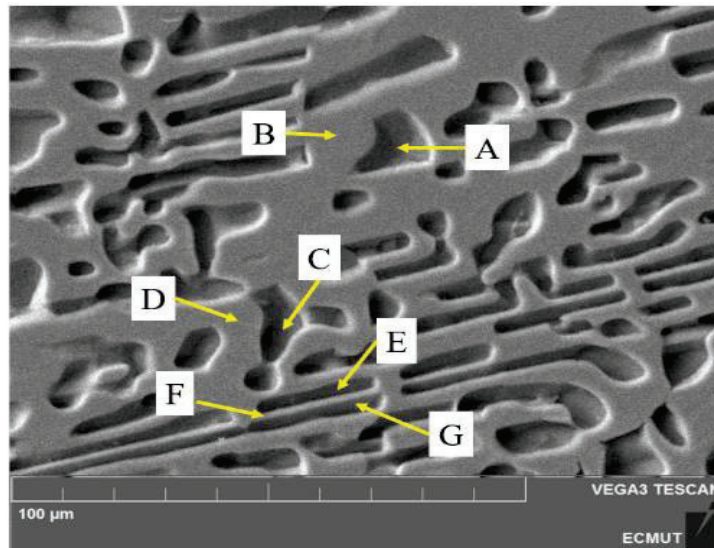
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های همگن‌سازی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد در زمان‌های الف) ۲، ب) ۴، ج) ۱۶ و د) ۲۴ ساعت و سرمایش در هوا.

بنابراین به نظر می‌رسد، زمان‌های کوتاه‌تر بدلیل پایداری محلول جامد و نفوذ کند اتم‌ها، نسبت به حالت ریختگی تغییر قابل توجهی ندارد. در بازه زمانی ۴ تا ۱۶ ساعت، لایه‌های یوتکتیکی تا حدودی شکسته شده‌اند، اما هنوز پیوستگی مناطق بین دندریتی مشاهده می‌شود. در نمونه ۱۶ ساعت، مناطق بین دندریتی یکنواخت‌تر و لایه‌های یوتکتیکی نامنظم ریز و پراکنده به صورت لایه‌های یوتکتیکی منظم در زمینه FCC توزیع شده‌اند. در ۲۴ ساعت، رشد مناطق بین دندریتی آغاز شده و مورفولوژی آن‌ها کشیده‌تر و خشن‌تر می‌شود که نشانه شروع هم‌جوشی مناطق بین دندریتی و کاهش یکنواختی آن‌ها در فاز زمینه FCC است. نتایج آزمون XRD بر روی نمونه‌های همگن سازی شده در مقایسه با نمونه ریختگی مطابق شکل ۶ ارائه شده است. کاهش محسوس شدت پیک FCC(111) همراه با افزایش شدت پیک NiAl(110) پس از همگن‌سازی در ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت نشانگر تبدیل موضعی بخشی از زمینه FCC به فاز بین‌فلزی B2(NiAl) با ساختار BCC است. بعبارت دیگر بخشی از آلومینیوم و نیکل در برخی نواحی به سرعت سازمان یافته و فاز منظم شده B2(NiAl) را تشکیل داده‌اند. این تشکیل فاز منظم شده در NiAl باعث می‌شود حتی مقادیر کم B2 شدت پراش زیادی بدهند. الگوی آلیاژ همگن‌سازی شده به مدت ۱۶ ساعت در مقایسه با نمونه همگن‌سازی شده در زمان ۴ ساعت نشان دهنده کاهش شدت پیک NiAl(110) ناشی از افزایش زمان همگن‌سازی است. تحلیل کمی XRD برای نمونه ۱۶ ساعت بیانگر آن است که درصد حجمی فاز FCC در مقایسه با نمونه ریختگی تا حدود ۷۰ ± ۳٪ افزایش و فاز BCC تا حدود ۳۰ ± ۳٪ کاهش یافته است.

در ادامه نتایج آزمون XRD آلیاژ همگن‌سازی شده به مدت ۲۴ ساعت در مقایسه با نمونه‌های همگن‌سازی شده در زمان‌های ۴، ۱۶ و ریختگی نشان می‌دهد؛ که تقریباً تمام پیک‌ها مربوط به فاز FCC هستند و پیک‌های BCC تقریباً حذف شده‌اند یا بسیار ضعیف‌اند. تحلیل کمی XRD بیانگر آن است که درصد حجمی فاز FCC حدود ۹۰ ± ۳٪ و فاز BCC حدود ۱۰ ± ۳٪ می‌باشد. بنابراین پس از ۲۴ ساعت، ساختار تقریباً نزدیک به حالت تک‌فازی FCC پایدار رسیده است. این موضوع نشان‌دهنده انحلال رسوبات فاز B2 در زمینه FCC می‌باشد. نتایج آزمون EDS نیز مطابق شکل ۷ و جدول ۲ نشان‌دهنده این است که نقاط مختلف ریزساختار (شامل مناطق دندریتی و بین‌دندریتی) همگی دارای فاز زمینه FCC هستند. این موضوع بیانگر انحلال رسوبات فاز B2 در زمینه FCC تحت زمان ۲۴ ساعت می‌باشد.



شکل ۶- نتایج XRD آلیاژ همگن‌سازی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد در زمان‌های ۴، ۱۶ و ۲۴ ساعت در مقایسه با نمونه ریختگی.



شکل ۷- SEM آلیاژ آنتروپی بالای  $\text{Ni}_{29.7}\text{Co}_{30}\text{Al}_{18}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{10}\text{W}_2\text{B}_{0.3}$  همگن‌سازی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت.

جدول ۲- نتایج EDS تعدادی از مناطق دندریتی و بین دندریتی مشخص شده در شکل ۷ در نمونه همگن‌سازی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت از آنتروپی بالای  $\text{Ni}_{29.7}\text{Co}_{30}\text{Al}_{18}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{10}\text{W}_2\text{B}_{0.3}$ .

	عناصر آلیاژی آلیاژ آنتروپی بالا (درصد اتمی)							نوع فاز ترکیب
	Co	Ni	Al	Fe	Cr	W	B	
نقطه (A)	34.3	28.4	8.7	12	13.7	2.8	---	FCC
نقطه (B)	32.5	27.1	12.2	11.8	12.7	3.6	---	FCC
نقطه (C)	35.5	28.3	10.7	11.6	12.7	1.3	---	FCC
نقطه (D)	32.2	27.7	11.8	12.2	12.8	3.3	---	FCC
نقطه (E)	32.6	28.2	11.5	11.6	12.9	3.2	---	FCC
نقطه (F)	36	31.5	6.2	12	12.6	1.6	---	FCC
نقطه (G)	33.2	28.2	10.8	11.4	13.3	3.3	---	FCC

## نتیجه‌گیری

۱- بر اساس نتایج به‌دست آمده از آزمون‌های SEM-EDS و XRD ریزساختار ریختگی آلیاژ آنتروپی بالای  $\text{Ni}_{29.7}\text{Co}_{30}\text{Al}_{18}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{10}\text{W}_2\text{B}_{0.3}$  شامل زمینه‌ای با ساختار FCC (حدود ۶۵ درصد) همراه با رسوبات فاز B2(NiAl) با ساختار BCC (حدود ۳۵ درصد) و توزیع ناهمگن عناصر سنگین مانند تنگستن و کروم در نواحی دندریتی است.

۲- ریزساختار نمونه‌های همگن‌سازی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد در بازه زمانی ۲ تا ۲۴ ساعت نیز از فازهای FCC و BCC(B2) تشکیل شده بودند؛ و هیچ فاز جدیدی ظاهر نشد.

۳- در طول عملیات همگن‌سازی، نواحی بین دندریتی یا BCC (شامل عناصر نیکل و آلومینیوم) در داخل نواحی دندریتی یا FCC (شامل عناصر کبالت، کروم، آهن و تنگستن) حل شده‌اند که نشان می‌دهد آلیاژ در حالت ریخته‌گری شده در وضعیت تعادل نبوده است، که این موضوع می‌تواند به دلیل سرد شدن غیرتعادلی آلیاژ پس از ریخته‌گری باشد.

۴- عملیات حرارتی همگن‌سازی تأثیر قابل توجهی بر کاهش ناهمگنی شیمیایی، کاهش نسبی رسوبات فاز B2 و حذف نواحی غنی از عناصر دیرگداز (مانند تنگستن و کروم) دارد.

۵- با افزایش زمان همگن‌سازی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، توزیع عناصر آلیاژی یکنواخت‌تر شده، شدت پیک‌های B2 در XRD کاهش یافته و سهم فاز FCC افزایش می‌یابد. ( $\text{FCC} \approx 90\%$  و  $\text{BCC} \approx 10\%$ ) تحت شرایط دمایی ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت).

## ۴- مراجع

- 1- Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, "High-entropy alloy: challenges and prospects", *Materials Today*, vol. 19, pp. 349–361, 2016.
- 2- P. Peng, X. Feng, Sh. Li, B. Wei, M. Zhang, Yu. Xu, Xu. Zhang, Zh. Ma, J. Wang, "Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of as-cast AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> eutectic high entropy alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 939, pp. 1-12, 2023.
- 3-A. Lozinko, R. Gholizadeh, Y.B. Zhang, U. Klement, N. Tsuji, O.V. Mishin, S. Guo, "Evolution of microstructure and mechanical properties during annealing of heavily rolled AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> eutectic high-entropy alloy", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 833, pp.1-11, 2022.
- 4- P. Li, H.T. Sun, H.G. Dong, Y.Q. Xia, S. Wang, X.H. Hao, "Microstructural evolution, bonding mechanism and mechanical properties of AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> eutectic high entropy alloy joint fabricated via diffusion bonding", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 814, pp.1-11, 2021.
- 5- Y.P. Lu, Y. Dong, L. Jiang, H.J. Kang, T.M. Wang, B. Wen, Z.J. Wang, J.C. Jie, Z.Q. Cao, H.H. Ruan, T.J. Li, "A promising new class of high-temperature alloys: eutectic high-entropy alloys", *Scientific Reports*, vol. 4, pp. 1–5, 2014.
- 6- O. Stryzhyboroda, V. T. Witusiewicz, S. Gein, D. Röhrs and U. Hecht, "Phase Equilibria in the Al–Co–Cr–Fe–Ni High Entropy Alloy System: Thermodynamic Description and Experimental Study", *Frontiers in Materials*, vol.7, pp. 1-13, 2020.



- 7- M. Abdullah, M. Mukarram, T. Bin Yaqub, F. Fernandes, Kh. Yaqoob, "Development of eutectic high entropy alloy by addition of W to CoCrFeNi HEA", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 115, pp. 1-8, 2023.
- 8- Y. Jia, Zh. Wang, Q.Wu, Yu. Wei, Xi. Bai, Li. Liu, Ji. Wang, X. Liu, L. Wang, F. He, Junjie Li, Ji. Wang, "Boron microalloying for high-temperature eutectic high-entropy alloys", Acta Materialia, vol. 262, pp. 19-27, 2024.
- 9- R.J. Vikram, K. Dash, Sh. Kiran Aramanda & Satyam Suwas, "Design of a nickel–cobalt based eutectic high entropy alloy (NiCo)<sub>1.7</sub>AlCrFe with hierarchical microstructural length scales", Philosophical Magazine, vol. 16, pp. 1592-1602, 2023.
- 10- Xi. Bai, Xi. Feng, P. Peng, Y. Xu, X. Zhang, X. Kou, Zh. Ma, "Directionally solidified NiCoCrFeAlW eutectic high-entropy alloy: Microstructure and mechanical properties", Journal of Materials Research and Technology, vol. 33, pp. 4821–4830, 2024.
- 11- A. Radha, V. Peddiraju, R. Korla & S. Chatterjee, "B<sub>2</sub> Precipitation in Al<sub>0.2</sub>CoCrFeNi with Enhanced Microstructural Stability and Mechanical Properties", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 56, pp. 3405–3410, 2025.
- 12- Y. Cheng, Xi. Zhao, W. Xia, Q. Yue, Y. Gu, Z. Zhang, "The overview of the formation mechanisms of topologically close-packed phases in Ni-based single crystal superalloys", Materials & Design, vol. 237, pp. 1-10, 2024.
- 13- Y. Lu, Y. Dong, L. Jiang, T. Wang, T. Li and Y. Zhang, "A Criterion for Topological Close-Packed Phase Formation in High Entropy Alloys", Entropy, vol. 17, pp. 2355-2366, 2015.
- 14- A. Shafiei, S. Khani Moghanaki, M. Amirjan, "Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of a dual phase Al<sub>14</sub>Co<sub>41</sub>Cr<sub>15</sub>Fe<sub>10</sub>Ni<sub>20</sub> high entropy alloy", journal of materials research and technology, vol. 26, pp. 2419-2431, 2023.



# A comprehensive review of microbial corrosion: mechanisms, effective factors, and control strategies

Shayan Mohammadian Fazli<sup>1</sup>, Shima Nakisa<sup>2\*</sup>, Leila Azizi<sup>2</sup>, Erfan Rahmani Zanjani<sup>2</sup>, Hamid Reza Karimi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Biology, Faculty of Basic Sciences, Zanjan Branch, Islamic Azad University, Zanjan, Iran

<sup>2</sup> Metallurgy Research Center, Zanjan Branch, Islamic Azad University, Zanjan, Iran

<sup>3</sup> Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Hamadan Campus, Hamadan University of Technology, Hamadan, Iran

\*(sh.nakisa93@gmail.com)

**Abstract-** Microbial corrosion, or microbiologically influenced corrosion (MIC), is a complex form of material degradation occurring in water-containing systems such as pipelines, cooling systems, storage tanks, and aviation fuels. It results from the activity of bacteria, fungi, and other microorganisms that produce corrosive metabolites, including organic acids and gases, which accelerate pitting and alter surface chemistry. MIC affects metals such as carbon steel, copper alloys, stainless steel, and aluminum. Accurate diagnosis requires morphological examination, analysis of corrosion products, microbial characterization, and environmental assessment. Effective control relies on biocides, environmental management, nutrient reduction, and improved system design to mitigate microbial activity.

**Keywords** – microbial corrosion, biofilm

## I. INTRODUCTION

Corrosion is a major technical and economic concern across industries, reducing equipment lifespan, increasing maintenance costs, and compromising safety [7]. It accounts for 3–5% of global GDP annually [2], and a notable share of these losses is linked to microbial corrosion, a complex process driven by microorganisms [5]. First recognized in the mid-twentieth century in the petroleum industry [1], microbial corrosion arises from the combined effects of biological, chemical, and physical interactions [2], where microorganisms alter environmental chemistry and electrochemical potentials, accelerating metal dissolution [4].

Corrosion-related microorganisms include bacteria and fungi active in diverse environments [4]. Sulfate-reducing bacteria are particularly influential in localized corrosion [3], producing corrosive sulfides [4]. Other species—such as iron- and manganese-oxidizing bacteria, nitrifying and denitrifying bacteria, acid-producing bacteria, and fuel fungi—generate metabolites that enhance corrosive conditions [2,4]. Biofilm formation, a hallmark of microbial corrosion [1], creates heterogeneous microenvironments that promote anodic and cathodic microcells, leading to pitting and crevice corrosion [4], while influencing electrochemical pathways [2].

MIC affects oil and gas pipelines, cooling systems, marine structures, and even aerospace fuel tanks, where organisms like *Cladosporium resinae* degrade alloys by producing organic acids [1,3,7]. However, accurate diagnosis remains challenging due to overlap with electrochemical corrosion, deposits, and biological sludge [5]. Detection typically combines surface, chemical, biological, and electrochemical techniques such as XRD, SEM-EDS, PCR, 16S rRNA sequencing, polarization tests, and EIS [2,4].

Despite advances, controlling MIC is problematic; biocides face environmental, economic, and resistance-related limitations [3]. New approaches include antimicrobial coatings, nanomaterials, bio-based inhibitors, biological treatments, numerical modeling, AI-based prediction, and intelligent monitoring systems [2,4]. Given the diversity of microbial species and corrosion mechanisms, comprehensive understanding remains a key research objective. This review therefore examines MIC causes and mechanisms, identification methods, existing challenges, and emerging prevention and control strategies.

## THEORETICAL FOUNDATIONS AND CLASSIFICATION OF MICROBIAL CORROSION

Corrosion influenced by microorganism activity is the degradation of a material (usually metal or construction material) directly or indirectly caused by the presence, growth, or metabolism of microorganisms in the environment surrounding the material's surface [5]. In other words, microbial corrosion occurs when biological processes alter chemical, electrochemical, or physical conditions on a microscopic scale, thereby changing the rate or type of corrosion [2].

### Key Points Included in the Definition of Microbial Corrosion



Microbial corrosion includes direct effects (such as direct electron transfer from the metal to the microorganism) and indirect effects (such as the production of corrosive metabolites like acids or sulfides) [1]. The mere presence of microorganisms is not sufficient to prove microbial corrosion; it must be demonstrated that microbial activity has influenced the effective cause of the corrosion pattern and the resulting products, requiring multifaceted evidence [4]. From a brief historical overview and scientific and technical importance perspective, the recognition of the relationship between microbial activities and corrosion dates back more than a century, but systematic attention and modern mechanistic studies began in the mid-twentieth century [3]. Since then, the field of microbial corrosion has become an important interdisciplinary topic among biotechnology, microbiology, electrochemistry, and materials engineering [2]. With the growth of sensitive industrial applications (such as oil and gas pipelines, fuel tanks, power plants, and marine structures), the importance of identifying and controlling microbial corrosion has also increased, as it can lead to very rapid and sudden localized corrosion with high economic costs and safety consequences [4].

### General Classification of Corrosion Mechanisms

In describing the mechanism of microbial corrosion, two general patterns are proposed:

#### Metabolite-Driven (Indirect) Microbial Corrosion:

In this case, microorganisms, through the decomposition of organic matter or metabolic reactions, produce compounds (such as organic acids, hydrogen sulfide, peroxides) that chemically damage the metal. One observed instance is the production of hydrogen sulfide by sulfate-reducing bacteria, which causes corrosion and deposition by forming metal sulfides [4].

#### Electron-Driven (Direct) Microbial Corrosion:

In this process, microorganisms, either directly or through enzymes/electron transporters, act as electron acceptors and, by absorbing electrons from the metal, lead to localized oxidation of the metal [3]. Recent studies indicate that sulfate-reducing species (SRB) and other bacteria are capable of direct electron uptake from the metal surface or from surface hydrogen produced on the metal, leading to electrochemical corrosion and the formation of deep pits. This new perspective has led to a revision of previous explanations [2].

It is noteworthy that the boundary between direct and indirect processes is not always clear, and in natural and industrial environments, both mechanisms usually operate together, and their expression as two dominant mechanisms is significant [4].

### Metabolic Pathways Leading to Microbial Corrosion

In general, several biochemical pathways play the most significant role in this type of corrosion, so understanding these pathways is crucial for controlling and diagnosing this phenomenon:

#### Sulfate Reduction

Sulfate-reducing microorganisms convert sulfate to sulfide under anaerobic conditions. Sulfide production ultimately leads to the formation of metal sulfide and exacerbates pitting corrosion. The presence of sulfate-reducing bacteria is prominent in the metabolite-driven corrosion process, and their involvement in electron-driven microbial corrosion has also been reported in some cases [4].

#### Oxidation of Iron and Manganese by Bacteria

Iron-oxidizing and manganese-oxidizing bacteria can form oxide deposits on the metal surface through oxidation, which disrupts the electrochemical potential and facilitates localized corrosion [8].

#### Production of Acids by Heterotrophic Microorganisms

Most bacteria and fungi that feed on organic compounds are also capable of producing organic acids (such as acetic acid, formic acid, and lactic acid). This leads to a decrease in pH in the relevant environment and an increase in the rate of metal dissolution [2].



## Changes in Oxidation-Reduction Potential

The decomposition of oxygen within the microbial biofilm or the production of certain metabolites leads to disruption of the electrochemical potential and creates micro-corrosion cells [3].

## The Role of Biofilm and EPS in the Formation of Corrosive Environments

Biofilm, which is a type of dense cellular layer and extracellular matrix, is key to understanding microbial corrosion. Important effects of biofilm on corrosion include:

- 1) Creating concentration gradients (oxygen, ions, metabolites) that lead to the formation of small electrochemical cells and the concentration of anodic current in specific locations [4].
- 2) Maintaining moisture and nutrients that facilitate the growth of microorganisms and the stability of microbial communities [2].
- 3) Isolating the metal surface against chemical inhibitors or coatings, thereby reducing the effectiveness of surface control methods [1].
- 4) A site for the accumulation of enzymes and activating agents that can localize chemical and electrochemical reactions [2].

Recent molecular studies show that specific genes and pathways in sulfate-reducing bacteria and other species control biofilm formation and the induction of mechanisms of this type of corrosion; these findings highlight the importance of molecular approaches for understanding and controlling microbial corrosion [8].

## Practical Evidence and Diagnostic Indicators

To diagnose microbial corrosion, one can pay attention to signs such as localized and pitting corrosion patterns with irregular distribution of corrosion products, the presence of black and brown coatings due to sulfides, and the presence of slimy biofilms or gelatinous layers at the liquid-metal interface [1]. It should also be noted that these points serve as "trigger indicators" for further investigation in practice [2].

## Engineering Considerations and Implications for Material Selection and Control

According to studies, the sensitivity of various materials, according to studies, carbon steel and cast iron are particularly vulnerable in anaerobic environments exposed to sulfate-reducing microorganisms; stainless steels can become sensitive in some biofilm-receptive conditions and cryptic crevices [3]; aluminum alloys have been reported in the presence of fuel-loving fungi in fuel tanks [4]. In terms of system design importance, eliminating stagnant water points, periodic drying of tanks, preventing the accumulation of organic matter, and facilitating drainage can reduce microbial growth and biofilm formation [2]. Therefore, it can be stated that the need for a multi-layered approach to control, including a combination of engineering (design), chemical (inhibitors), coatings, and intelligent monitoring solutions, is usually more effective than a single solution.

## Classification of Microorganisms Involved in Microbial Corrosion

The phenomenon of microbial corrosion results from the activity of diverse species of microorganisms that are present in aquatic, petroleum, soil, and even gaseous environments. By interfering with the electrochemical reactions of the metal surface, these organisms provide the thermodynamic and kinetic conditions for corrosion and accelerate or alter the course of corrosion reactions. From a metabolic point of view, the microorganisms involved in this type of corrosion are divided into two main groups: heterotrophs and autotrophs. However, in complex industrial systems, several species often act symbiotically and create polymicrobial corrosion [1].

## Heterotrophic Microorganisms

Heterotrophic microorganisms require organic compounds as a source of energy and carbon for growth. This category includes bacteria, fungi, and yeasts that grow in environments rich in organic matter, such as cooling systems, industrial wastewater, and oil tanks. The metabolic processes of these organisms lead to the production of organic acids (such as lactic, formic, acetic, butyric), carbon dioxide, and other corrosive metabolites [2]. Localized reduction of pH and increased concentration of corrosive ions on the metal surface are the main mechanisms of damage caused by them. One of the important subgroups in this category is acid-producing bacteria, which are capable of creating severely acidic conditions in anaerobic microenvironments. These bacteria often grow as biofilms and cause localized pitting corrosion in carbon steels and copper



alloys. In addition to bacteria, fuel-loving fungi such as *Cladosporium resinae*, *Aspergillus niger*, and *Penicillium chrysogenum* are also active in environments containing hydrocarbon fuels. By partial oxidation of fuel and production of organic acids, these fungi cause severe pitting corrosion in aluminum and steel alloys. This type of corrosion has been reported especially in aircraft fuel tanks and oil storage systems [1].

### Autotrophic Microorganisms

Autotrophic microorganisms extract their energy from chemical or light reactions and use mineral compounds to synthesize organic materials. This group includes sulfur-oxidizing, iron-oxidizing, manganese-oxidizing, and nitrifying bacteria. The activity of these organisms in environments containing mineral compounds (such as sulfide, iron, ammonia, and nitrite) leads to the production of mineral acids and oxide deposits, which have severe corrosive effects [4].

#### a) Sulfur-Oxidizing Bacteria

These bacteria, such as *Thiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*, are capable of converting sulfides and thiosulfates to sulfuric acid. As a result of this process, the pH of the environment decreases to less than 2, and severe corrosion of metals and even concrete occurs. Biogenic corrosion of sewage and concrete tunnels is one of the most prominent examples of the activity of these bacteria [2].

#### b) Iron- and Manganese-Oxidizing Bacteria

Species such as *Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea*, and *Sphaerotilus natans* form thick layers of sediment on the metal surface by oxidizing  $Fe^{2+}$  to  $Fe^{3+}$  and precipitating iron hydroxide. These deposits cause separation of anodic and cathodic regions, creating localized galvanic cells and ultimately pitting corrosion [8].

#### c) Nitrifying Bacteria

Bacteria such as *Nitrosomonas* and *Nitrobacter* produce nitric acid by oxidizing ammonia to nitrate. In addition to reducing pH, this process decomposes protective coatings and increases the corrosion rate in urban water systems and pipelines [3].

### Sulfate-reducing bacteria

Sulfate-reducing bacteria are the most important group of microorganisms in anaerobic microbial corrosion. These bacteria reduce sulfate to hydrogen sulfide ( $H_2S$ ) by using sulfate as the final electron acceptor. Hydrogen sulfide reacts with the metal and produces metal sulfide such as  $FeS$ , which is observed as a black deposit on the metal surface. Under these layers, an oxygen-free environment is created, which provides the necessary conditions for the further growth of these bacteria and the progression of localized corrosion [4]. Studies have shown that these microorganisms can directly extract electrons from the metal surface and accelerate corrosion even without intermediate compounds. Prominent species of these bacteria include *Desulfovibrio desulfuricans*, *Desulfotomaculum nigrificans*, and *Desulfobacter postgatei*. The activity of these bacteria in oil and gas pipelines, underground tanks, and marine systems is one of the most important challenges in industrial corrosion.

#### Acid- and gas-producing bacteria

These microorganisms produce gases such as methane, hydrogen, carbon dioxide, and hydrogen sulfide by fermenting organic matter. The accumulation of these gases under sediments or biofilms causes local stresses, separation of coating layers, and increased local pressure. In addition, the acidic products of their metabolism reduce the pH and intensify anodic corrosion reactions. The combination of these two effects accelerates localized corrosion and premature failure in oil and gas pipelines [9].

### Fungi and algae

Fungi are capable of rapid growth in moist environments rich in organic matter. By producing enzymes and corrosive metabolites (such as organic acids and phenolic compounds), they cause the destruction of protective coatings and penetration to the metal surface. Among industrial fungi, *Cladosporium resinae* plays the most significant role in the corrosion of aircraft fuel tanks, and its growth at the fuel-water interface creates severe pitting corrosion. Algae also provide a suitable environment for the accumulation of bacteria and the retention of moisture by creating thick biological layers. In fact, the presence of algae creates anaerobic environments under the biological layer, which facilitates the growth of sulfate-reducing bacteria and sulfur-oxidizing bacteria [3].

### Symbiotic microbial communities

In real environments, the phenomenon of microbial corrosion is usually not the result of the activity of a single species, but the result of the multiple interactions of different species in the form of a microbial community. In these communities, aerobic and anaerobic species are located in different layers of the biofilm; the upper species consume oxygen and make the underlying environment anaerobic, a condition that is ideal for the growth of sulfate-reducing bacteria and other anaerobic bacteria. The exchange of metabolites between these species creates a complex cycle of production and consumption of corrosive compounds, which significantly increases the severity of corrosion. Field studies in offshore oil facilities have shown that such communities can increase the corrosion rate of steel up to 100 times the normal chemical state. In general, it can be



stated that accurate identification of the microbial groups involved in corrosion is the first step in analyzing the mechanisms of microbial corrosion and selecting control strategies. Each group of microorganisms, with its specific metabolism, plays a different role in changing the electrochemical conditions of the metal surface. Since most industrial systems include multiphase and multi-biological environments, examining the interactions between species and understanding the dynamics of microbial communities is essential for more effective control of this process [9, 8].

The role of biofilm in microbial corrosion, its structure and composition, and the stages of its formation

Biofilms are complex structures of microbial cell aggregates that are enclosed within a matrix of extracellular polymeric substances. This biological layer forms on solid surfaces - especially metals - and plays a decisive role in the initiation, expansion, and stability of this phenomenon. The presence of biofilm significantly changes the physical and chemical properties of the metal surface and creates a heterogeneous and electrochemically active environment. Biofilm is composed of a collection of living and non-living cells, cellular debris, minerals, and organic compounds. The main part of it is made up of the polymeric matrix, which includes polysaccharides, proteins, lipids, and nucleic acids. This matrix acts as a biological adhesive and can make up to 90% of the biofilm's mass [3]. Biofilm causes strong adhesion of cells to the metal surface, mechanical protection against fluid flow, and absorption of metal ions. Also, the limited penetration of oxygen and ions through the biofilm causes strong gradients in electrochemical potential, pH, and concentration of chemical substances on the metal surface [4]. The process of biofilm formation generally takes place in five stages:

- 1) Initial absorption of organic matter
- 2) Adhesion of microbial cells
- 3) Stabilization of adhesion
- 4) Growth and maturation of biofilm
- 5) Separation of cells and dispersion in the environment [3]

Effects of biofilm on the corrosion process and its role in the stability and resistance of microorganisms

Biofilm formation has multifaceted effects on the corrosion mechanism of metals, which can be summarized in three main categories:

Changing the electrochemical conditions of the surface: Biofilm creates heterogeneous anodic and cathodic areas on the metal surface, which leads to the formation of concentration cells and localized corrosion [3].

Production of corrosive metabolites: Bacteria within the biofilm produce compounds such as organic acids, hydrogen sulfide, and ammonia, which react with the metal and change corrosion products [2].

Concentration of corrosive ions and pH change: The matrix absorbs ions such as  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ , which increases the corrosion rate and changes the local pH [9].

Biofilm acts as a protective barrier against disinfectants and corrosion inhibitors [7]. As a result, cells within it are more resistant to chemical and thermal shocks than free cells [5]. This feature makes common chemical control methods such as biocide injection ineffective in completely removing biofilm [6]. Biofilm is a suitable environment for the symbiosis of different microbial species. Aerobic microorganisms consume oxygen and provide anaerobic conditions for the growth of sulfate-reducing microorganisms [3]. In contrast, the metabolites of these microorganisms, such as hydrogen sulfide, provide the energy needed for the growth of sulfur-oxidizing bacteria [7]. From the perspective of kinetic and electrochemical models, some microorganisms in biofilm are able to directly extract or transfer electrons from the metal surface [5]. This process, known as direct electron transfer, is carried out through biological nanowires or intermediate molecules [6]. This mechanism has been identified in *Desulfovibrio desulfuricans* and *Geobacter sulfurreducens* [2].

Challenges of identifying and controlling biofilm

Biofilms often form in inaccessible areas of industrial equipment [7]. Modern detection methods such as atomic force microscopy, confocal laser microscopy, and polymerase chain reaction are used to analyze their structure and composition [8]. However, complete control of biofilm remains a serious challenge in the oil, gas, water, and energy industries [9]. Biofilm is the beating heart of microbial corrosion; because by local changes in oxygen concentration, pH, and electrochemical potential, it creates conditions to accelerate corrosion and reduce the effect of inhibitors [5]. A thorough understanding of the structure and function of biofilm is essential for designing new corrosion control strategies, including surface engineering and the development of targeted biocides [6].

Direct mechanisms of microbial corrosion

In direct mechanisms, microorganisms themselves are involved in electrochemical reactions and act as electron acceptors or donors. This process is especially observed in species such as sulfate-reducing bacteria *Desulfovibrio spp.* and metal-reducing bacteria *Geobacter spp.* and *Shewanella spp.* [6].

Direct electron transfer

In this case, the microorganism directly receives electrons from the metal and uses them in its metabolic reactions [1]. This process actually replaces the usual step of electron transfer from hydrogen ions or organic compounds. For example, in sulfate-reducing bacteria, the following reaction occurs:



In this reaction, the metal acts as an electron donor and sulfate acts as the final acceptor. The result is the release of sulfide and the dissolution of the metal [8].

Mediated electron transfer

In this mechanism, intermediate molecules such as cytochromes, flavins, quinones, and even metal ions play the role of electron transporters between the metal and the microorganism. These substances are usually secreted into the environment by cells or are present on the surface of biofilm cells. *Geobacter sulfurreducens* and *Shewanella oneidensis* are among the species that are able to use the mediated electron transfer process to extract electrons from metals [6].

Induced cathodic corrosion

Some microorganisms are able to accelerate cathodic reactions. For example, nitrate-reducing bacteria can catalytically carry out the nitrate reduction reaction by consuming electrons from the metal [1]:



This reaction increases the rate of metal dissolution in the anodic region and thus accelerates corrosion [8].

Thermodynamic and kinetic models of microbial corrosion

From a thermodynamic point of view, the presence of microorganisms changes the oxidation-reduction potential of the environment [3]. In anaerobic environments, reduction leads to the stability of sulfide phases and accelerates steel corrosion [1]. From a kinetic point of view, biofilm growth and nutrient consumption control the rate of mass and electron transfer and cause temporal discontinuities in the corrosion rate [8]. Therefore, the corrosion behavior resulting from the activity of microorganisms is often non-linear and oscillatory, with periods of microbial growth and stagnation occurring alternately [6].

Microbial corrosion of different metals

According to studies conducted by previous researchers, common observations of microbial corrosion can be stated in several cases:

Carbon steel and cast iron: They are most susceptible to sulfate-reducing bacteria and sulfur-oxidizing bacteria, and are mainly destroyed by the formation of iron sulfide and sulfuric acid [8].

Aluminum and its alloys: They are mainly affected by fuel-consuming fungi such as *Cladosporium resinae* and acid-producing bacteria [3].

Copper and copper alloys: They are exposed to iron- and manganese-oxidizing bacteria, which lead to the formation of oxide deposits and localized corrosion [6].

Stainless steel: The presence of sulfate-reducing bacteria and sulfide-producing bacteria can cause the failure of the passive layer and create pitting corrosion [1].

Methods of identification and analysis of microbial corrosion

Accurate identification and analysis of microbial corrosion is one of the most difficult steps in corrosion investigations due to the high complexity of the phenomenon, the simultaneous presence of electrochemical, chemical, and biological processes, and its apparent similarity to other types of corrosion [8, 7]. Incorrect diagnosis of this corrosion can lead to the selection of inappropriate control methods and incur huge costs. Therefore, a combination of chemical, physical, microbiological, and electrochemical methods is essential for a comprehensive analysis of this phenomenon [3].

### Apparent evidence and applicable microbiological methods in diagnosis

The first step in diagnosing microbial corrosion is to examine the surface of the metal and corrosion products. Microbial corrosion is usually seen as localized corrosion, corrosion under biological deposits, or the formation of colored and viscous biofilms on metal surfaces [6]. Some of the characteristic morphological features of microbial corrosion include the presence of biofilm on the metal surface, the accumulation of gelatinous and sludge-like materials in specific areas of the system, the presence of corrosion pits with high depth and low diameter, the formation of black deposits in sulfate-reducing environments, and localized changes in color, gloss, or surface adhesion. It is also worth noting that morphological studies are often performed with optical microscopy, scanning electron microscopy, and elemental analysis to reveal the relationship between surface structure and microbial activity [6]. Microbiological analysis is performed to identify the type and density of microorganisms active in the corrosion environment. These methods include:

a) Microbial culture – a traditional and common method for isolating and identifying specific bacteria, including the aforementioned bacteria. Observation of growth, discoloration, or gas production in the culture medium is an indication of the presence of corrosive species.

b) Molecular and genetic methods – In recent years, methods based on deoxyribonucleic acid and ribonucleic acid analysis have revolutionized the accurate identification of microorganisms causing microbial corrosion, including polymerase chain reaction, quantitative polymerase chain reaction, 16S rRNA gene sequencing [7].





Electrochemical methods provide quantitative and instantaneous information on the corrosion process in the presence of biofilms [1].

a) Measurement of corrosion potential: Recording potential changes over time can indicate biofilm formation and growth [8].

b) Linear polarization resistance: Used to determine the instantaneous corrosion rate in the presence of microorganisms [8].

c) Electrochemical impedance spectroscopy: A powerful method for investigating the resistance of biological films and the thickness of corrosion layers [8].

d) Voltammetry tests: Used to investigate electron transfer reactions between microbial cells and metal [9].

Chemical and spectroscopic methods

Techniques such as X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, ion chromatography, and total organic carbon measurement are used to determine the composition of corrosion products, microbial metabolites, and chemical changes in the environment [3, 7].

Advanced surface and structural methods such as scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and confocal laser microscopy also allow for detailed observation of metal-microbe interactions [6, 8, 9].

### Combined and integrated analysis

Today, the simultaneous use of several complementary methods is essential for accurate diagnosis of microbial corrosion. For example, the combination of scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and polymerase chain reaction can show the relationship between surface morphology and microbial type, and the combination of fluorescence in situ hybridization and electrochemical impedance spectroscopy allows for simultaneous examination of electrochemical and biological activity [9]. The use of numerical models and machine learning has also recently been proposed in the analysis of data from this type of corrosion to predict growth and corrosion patterns [5].

Challenges and problems associated with microbial corrosion control

Microbial corrosion is one of the most complex and costly challenges in modern industries. Due to the multifactorial and dynamic nature of this phenomenon, its control and prevention have always been associated with technical, environmental, and economic difficulties [5, 1, 7].

### Biological complexity and diversity of microorganisms

One of the most fundamental challenges in dealing with microbial corrosion is the high diversity of microbial species and their various mechanisms. In an industrial system, several types of microorganisms may be present simultaneously, including aerobic, anaerobic, sulfate-reducing, iron-oxidizing, acid-producing bacteria, fungi, and algae. These microorganisms cooperate or compete with each other in multiple biofilms, and as a result, the overall behavior of the system becomes non-linear and unpredictable. The existence of interspecies communications through quorum sensing systems makes microbial growth control very difficult, because removing one species may activate another [7].

### Biofilm formation and high resistance

Biofilms are complex structures of microbial cells enclosed within a matrix of polysaccharides, proteins, and organic materials [2]. This matrix acts as a physical and chemical barrier, protecting the inner cells against bactericides, pH changes, and mechanical stresses [1]. Studies have shown that microbes within biofilms can be up to 1000 times more resistant to antimicrobials than free-living cells [2]. As a result, even with high concentrations of chemicals, parts of the biofilm survive and microbial corrosion restarts.

### Limitations of monitoring and early detection methods

In many industries, the detection of microbial corrosion usually occurs after physical damage or equipment performance degradation, and traditional methods such as microbial tests or corrosion rate measurements are often time-consuming and do not provide real-time information [9, 8]. Currently, the lack of smart sensors and continuous monitoring technologies is one of the main obstacles in the preventive management of microbial corrosion, and new technologies such as biosensors and deoxyribonucleic acid-based sensors are still in the research stages [7, 9].

### Interactions between environmental and process conditions

Microorganism activity is strongly influenced by factors such as temperature, salinity, pH, and dissolved oxygen. Small changes in these parameters can change the type of dominant microorganism and the corrosion mechanism. For example, at high temperatures, the growth of sulfate-reducing bacteria decreases, but the growth of thermophilic bacteria increases [3].



Also, biofilm formation is difficult in high-flow environments, but the accumulation of microorganisms is facilitated in low-flow areas [5]. This complex dynamic makes it difficult to design sustainable strategies for controlling microbial corrosion [3].

### **Chemical and environmental limitations in the use of antimicrobial agents**

Many chemicals effective against microbial corrosion, such as biocides and chromates, have negative environmental effects. In addition, repeated use of biocides leads to microbial resistance. Therefore, the selection of an antimicrobial agent should be done according to the biological conditions and the type of metal [7, 9].

### **Difficulty in replicating and predicting industrial conditions**

In real environments such as pipelines or fuel tanks, physical and chemical conditions are variable, and accurate replication in the laboratory is almost impossible. As a result, laboratory results do not always match the actual behavior of the system [8]. Therefore, numerical and experimental studies should be performed in a complementary manner to predict the behavior of microbial corrosion on an industrial scale [9, 5].

### **Economic and management challenges**

In many industries, the costs of microbial corrosion are not accurately calculated and are recorded as general maintenance costs [3]. This causes senior management to be unaware of the real importance of microbial corrosion, while studies have shown that microbial corrosion can account for up to 40% of the total costs of industrial corrosion [5]. The lack of clear management policies, the lack of field data, and the lack of awareness of personnel about the biological principles of microbial corrosion all contribute to increased damage [1, 7].

## **II. DISCUSSION AND CONCLUSION**

Controlling microbial corrosion is a multidimensional challenge that requires a deep understanding of microorganism behavior, biofilm dynamics, electrochemical reactions, and process conditions [3, 7]. The main obstacles include biofilm resistance, limitations in early detection, high biodiversity, and environmental limitations of chemicals [2]. New approaches focus on the use of integrated management, which includes intelligent monitoring, environmentally friendly antimicrobial agents, and engineering design of surfaces to reduce microbial adhesion [5, 9]. Prevention and control of microbial corrosion requires a multidisciplinary approach that combines materials science, biotechnology, microbiology, chemistry, and process engineering. Since microbial corrosion is the result of the simultaneous interaction of electrochemical and biological processes, its effective control is not possible with only one specific method, but requires a set of physical, chemical, biological, and engineering measures [5, 1, 3]. General approaches and principles of microbial corrosion management and successful microbial corrosion management are based on the following principles:

- 1) Continuous monitoring and early detection of microorganism growth
- 2) Controlling the growth environment by removing or reducing nutrients and moisture
- 3) Preventing biofilm formation on equipment surfaces
- 4) Use of coatings and materials resistant to microbial corrosion
- 5) Targeted use of biocides
- 6) Application of new biological and nanoscale technologies

According to the suggestions of industrialists and researchers, these principles should be implemented in the form of a comprehensive management system that provides an optimal combination of monitoring, prevention, and corrective actions [5, 9]. Recent research focuses on sustainable and innovative technologies such as green biocides, antimicrobial nanoparticles, nanocomposite coatings, and online monitoring. The use of machine learning algorithms and biosensors has enabled early detection and prediction of microbial growth [8, 9]. It seems that the future of research in this field will focus on the development of multifactorial models, artificial intelligence, green materials, and detailed study of biofilms. Digital technologies and intelligent monitoring with biological and electrochemical sensors have enabled the recording of corrosion parameters, biofilm resistance, and microbial density in real time. The data is analyzed with machine learning algorithms, enabling the prediction of corrosion behavior [5]. Also, awareness and training of personnel about the early signs of microbial corrosion, cleaning methods, and the importance of biological monitoring, and the implementation of industrial standards such as NACE TM0212 and ASTM G1 in sensitive industries, play a key role in reducing damage [5].

## **REFERENCES**

1. Beech, I. B., & Sunner, J. (2004). Biocorrosion: Towards understanding interactions between biofilms and metals. *Current Opinion in Biotechnology*, 15(3), 181–186.
2. Little, B. J., & Lee, J. S. (2007). *Microbiologically influenced corrosion*. Hoboken, NJ: Wiley.
3. Hamilton, W. A. (2019). Sulfate-reducing bacteria and anaerobic corrosion. *Annual Review of Microbiology*, 73, 67–90.

# iMat<sup>2025</sup>

The 14<sup>th</sup> International Conference on  
Metallurgy and Materials Engineering

16 & 17 December 2025 \ Tehran



چهاردهمین کنفرانس بین‌المللی  
مهندسی مواد و متالورژی ایران  
۲۵ و ۲۶ آذرماه ۱۴۰۴ / تهران

4. Enning, D., & Garrelfs, J. (2014). Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria: New views of an old problem. *Applied and Environmental Microbiology*, 80(4), 1226–1236.
5. Videla, H. A. (2021). *Microbiologically influenced corrosion: Fundamentals, mechanisms and prevention*. Elsevier.
6. Xu, D., & Gu, T. (2014). Microbiologically influenced corrosion of metals: Recent progress and future perspectives. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 88, 1–12.
7. Liu, Y., Zhang, W., & Wang, F. (2023). Electroactive bacteria and bioelectrochemical systems in corrosion studies. *Bioelectrochemistry*, 150, 108251.
8. Zhang, L., Chen, Y., & Li, X. (2022). Nanomaterials and green biocides for microbiologically influenced corrosion control. *Corrosion Science*, 197, 110039.
9. NACE International. (2016). *Corrosion costs and preventive strategies*. Houston, TX: NACE International.
10. Shana, S. (2022). Economic impact of corrosion in the Iranian oil and gas industry. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 19(3), 45–53.

## تحلیل مکانیزم‌های تخریب در لبه‌ی حمله و نواحی مجاور آن در پره توربین گازی FSX-414

علی هادی پور<sup>۱</sup>، محمد کاظم تقوایی<sup>۲</sup>، سیدمسعود عراقچی<sup>۱</sup>، محمد قاسم غلامی<sup>۲</sup>، محسن مهدی‌زاده<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> - عضو هیئت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت و مواد هسته‌ای

<sup>۲</sup> - مرکز ملی تحقیق و توسعه علوم و مهندسی مواد، ارگان اصلی مواد

<sup>۳</sup> - عضو هیئت علمی پژوهشگاه نیرو

[alhadipour@aco.org.ir](mailto:alhadipour@aco.org.ir)

### چکیده

در این پژوهش مسیر تخریب نواحی  $R$ ،  $\alpha$  و  $\beta$  در لبه حمله پره توربین FSX-414 با استفاده از مشاهدات ماکروسکوپی، آنالیز EDS/XRD و بررسی‌های ریزساختاری نوری و SEM/BSE ارزیابی شد. ناحیه R با بیشترین تورم، حذف ماده و شبکه ترک‌های پیوسته، بیشترین آسیب را نشان داد. نتایج EDS و XRD بیانگر تسلط اکسیداسیون نفوذی دمابالا و تشکیل فازهای اسپینلی  $CoCr_2O_4$  و  $Co_3O_4$  در این ناحیه بود. در مقابل، نواحی  $\alpha$  و  $\beta$  با درصدهای بالاتر کربالت و گوگرد، تخریب ملایم‌تر همراه با تشکیل فازهای سولفاتی و اکسیداسیون سطحی را تجربه کردند. بررسی‌های میکروسکوپی نشان داد که رشد کاربیدهای ثانویه  $Cr_{23}C_6$ ، تشکیل حفره‌های اکسیدی و ترک‌زایی بین‌دانه‌ای، مکانیزم اصلی پیشروی تخریب هستند. یافته‌ها وجود یک گرادیان حرارتی-شیمیایی از تخریب شدید در ناحیه R به سمت  $\alpha$  و  $\beta$  را تأیید کرده و نقش کاربیدهای مرزدانه‌ای را در آغاز و گسترش شکست برجسته می‌کند.

کلمات کلیدی: سوپرآلیاژ FSX-414، لبه حمله، اکسیداسیون نفوذی، کاربیدهای مرزدانه‌ای.

### ۱- مقدمه

نازل‌های توربین گازی به‌عنوان یکی از حساس‌ترین اجزای مسیر عبور گازهای داغ حاصل از احتراق، نقشی کلیدی در هدایت جریان گاز به پره‌های متحرک دارند. این اجزا در معرض شرایط کاری بسیار سخت شامل دمای بالا، فشار زیاد، تنش‌های حرارتی متناوب، و محیط خوردنده حاوی محصولات احتراق قرار می‌گیرند. ترکیب این عوامل سبب بروز پدیده‌هایی نظیر اکسیداسیون دمای بالا، نفوذ بین‌دانه‌ای، تشکیل فازهای شکننده، رشد کاربیدها، و ترک‌زایی حرارتی در آلیاژهای مورد استفاده می‌گردد. آلیاژ مورد مطالعه در این پژوهش، سوپرآلیاژ پایه کبالت FSX-414 است [۱-۳] که به دلیل دارا بودن ریزساختار مقاوم به خزش و خوردگی، در پره‌های ثابت مورد استفاده قرار می‌گیرد. از سوی دیگر، با توجه به هزینه‌های سنگین تعمیر و تعویض این قطعات، تحلیل دقیق مکانیزم‌های تخریب و رفتار ریزساختاری در نواحی بحرانی پره و نازل اهمیت حیاتی می‌یابد. مطالعات متعددی بر نواحی در معرض مستقیم جریان گاز داغ متمرکز بوده‌اند و نشان داده‌اند که شدت آسیب در این نواحی با افزایش دما و شار حرارتی به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. با این حال، ناحیه مجاور لبه حمله، که تماس غیرمستقیم با گازهای داغ دارد اما به‌واسطه‌ی رسانش حرارتی و نفوذ گاز تحت تأثیر قرار می‌گیرد، کمتر مورد بررسی دقیق قرار گرفته است [۲].

هدف این پژوهش، مطالعه دقیق‌تر این خلأ پژوهشی است. در این راستا، نمونه‌هایی از نازل توربین گازی که در مجاورت لبه حمله قرار دارند، شامل ناحیه آلفا ( $\alpha$ ) و ناحیه بتا ( $\beta$ )، مورد بررسی دقیق ریزساختاری، ترکیب فازی، و سطح شکست قرار گرفته‌اند. فرض بر این است که با افزایش فاصله از مسیر مستقیم گاز، شدت اکسیداسیون و رشد ترک‌ها کاهش یافته، اما تغییرات ریزساختاری و مرزدانه‌ای متفاوتی رخ می‌دهد. برای آزمون این فرضیه، از تکنیک‌های پیشرفته از جمله آنالیز عنصری (EDS)، تفرق اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تصویربرداری BSE<sup>۱</sup> استفاده شده است.

<sup>1</sup> Backscatter Electron

یافته‌های این تحقیق می‌تواند دیدی جامع‌تر از رفتار متالورژیکی نازل‌ها در شرایط واقعی عملکرد توربین گازی ارائه دهد و زمینه‌ساز توسعه پوشش‌های محافظتی مؤثرتر و طراحی بهینه مواد مقاوم به اکسیداسیون در دماهای بالا گردد.

## ۲- روش پژوهش

تحقیقات متالورژیکی و آسیب‌شناسی نواحی مورد نظر بر اساس یک رویکرد چندمرحله‌ای شامل آماده‌سازی دقیق نمونه‌ها و به کارگیری روش‌های پیشرفته آنالیز ریزساختاری انجام پذیرفت.

### ۲-۱- آماده سازی نمونه

نمونه‌های استخراج شده، ابتدا با استفاده از میکروکاتر برش خوردند و بر اساس نوع ناحیه کدگذاری صورت گرفت. ناحیه موسوم به لبه حمله با کد R و نواحی مجاور لبه حمله مطابق شکل با کدهای  $\alpha$  و  $\beta$  کدگذاری شدند. سپس، برای حفظ یکپارچگی ریزساختار، عملیات تثبیت با رزین حرارتی<sup>۲</sup> در دمای تحت کنترل حداکثر  $100^{\circ}\text{C}$  انجام پذیرفت تا از اثرات مخرب حرارتی جلوگیری شود. پس از تثبیت، آماده‌سازی سطح شامل سایش مکانیکی با کاغذهای سنباده SiC در گریدهای متوالی از ۱۲۰ تا ۲۵۰۰ صورت گرفت. برای دستیابی به سطح نهایی صیقلی و بدون تنش، پالیش با خمیر الماسه ۶ میکرومتر اجرا گردید. برای آشکارسازی مرزهای دانه، فازهای مختلف، و هرگونه تغییر ریزساختاری ناشی از آسیب، نمونه‌ها تحت فرآیند حکاکی شیمیایی قرار گرفتند. محلول حکاکی مورد استفاده ترکیبی ۱۲ میلی‌لیتر کلریدریک اسید، ۳ میلی‌لیتر آب مقطر، ۳ میلی‌لیتر استیک اسید و ۳ میلی‌لیتر نیتریک اسید جهت حکاکی شیمیایی نمونه‌ها استفاده گردید. مدت زمان حکاکی ۵ دقیقه در نظر گرفته شده بود. دلیل انتخاب این محلول مشخص شدن کاربیدهای تشکیل شده در ریزساختار می‌باشد.

### ۲-۲- بررسی ریز ساختار و شناسایی فازها

آنالیز ریزساختاری برای ارزیابی آسیب‌های موضعی و شناسایی فازهای تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌ها در دو مرحله اصلی انجام پذیرفت. در ابتدا، بررسی‌های اولیه ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ نوری مدل Orthoplan ساخت شرکت Leitz-Wetzlar صورت گرفت. برای ارزیابی دقیق‌تر مورفولوژی سطح، مقاطع عرضی و مکانیسم‌های شکست، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Philips مدل XL-30 مجهز به آشکارساز الکترون‌های برگشتی (BSE) استفاده به عمل آمد. جهت شناسایی فاز، از روش پراش اشعه ایکس (XRD) با دستگاه Philips مدل PW-1800 بهره گرفته شد. طیف‌های پراش در محدوده زاویه  $2\theta$  از  $20^{\circ}$  تا  $90^{\circ}$  و با استفاده از تابش  $\text{Cu K}\alpha$  (لامپ کاتدی مسی) جمع‌آوری و تحلیل شدند.

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

کلیه آنالیزهای گزارش شده در این فصل، بر روی نمونه‌های استخراج شده از پره ثابت ردیف دوم یک توربین گازی در حال سرویس انجام پذیرفته است. این نمونه‌ها از سه ناحیه مشخص با کدهای  $\alpha$ ،  $\beta$ ، R برداشته شده‌اند.

### ۳-۱- بررسی ظاهری و ماکروسکوپی

بررسی‌های چشمی اولیه بر روی نمونه‌های برداشته شده از پره توربین نشان داد که شدت آسیب در نواحی مختلف، به‌ویژه در مجاورت لبه حمله (R)، تفاوت‌های معناداری را تجربه کرده است. برای ایجاد یک مرجع قابل اتکاء جهت سنجش فرآیندهای تخریب، ناحیه R که حداکثر آسیب‌های ناشی از سوختگی و کندگی را نشان می‌دهد، به‌عنوان نمونه پایه و مرجع مقایسه در نظر گرفته شد. ناحیه R که در مسیر مستقیم جریان گازهای داغ قرار دارد، بیشترین آسیب را از خود نشان داده است. مشاهدات

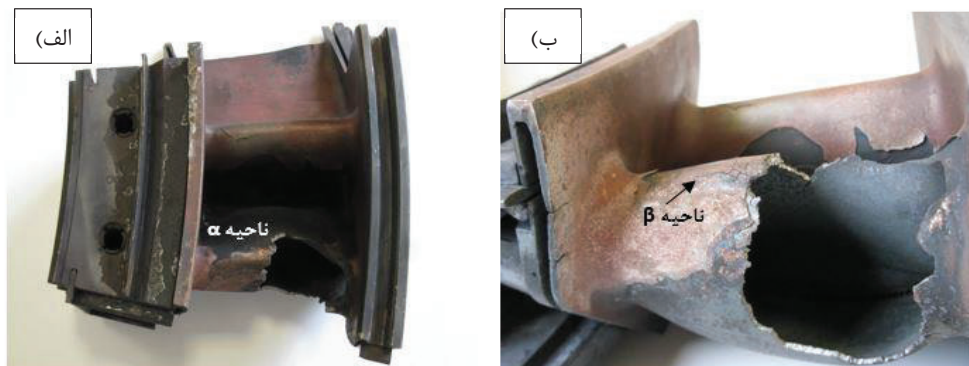
<sup>2</sup> Hot Mounting

ماکروسکوپی مطابق شکل ۱، حاکی از سوختگی شدید و حذف<sup>۳</sup> ماده است. در این ناحیه، تورم شدید<sup>۴</sup> مشاهده شد که قطری در حدود ۶/۵ سانتی‌متر را شامل می‌شود. به‌علاوه، ترک‌های عمیق و گسترش‌یافته‌ای به طول تقریبی ۳ سانتی‌متر در این ناحیه شناسایی شدند. هیچ‌گونه اثری از پوشش محافظ حرارتی (TBC) در این منطقه مشاهده نشد، که نشان‌دهنده تجاوز فرآیند تخریب از لایه‌های سطحی اولیه بوده است [۵].



شکل ۱- ناحیه لبه حمله یا R که دچار تخریب‌های وسیعی شده است.

شکل ۲- الف) ناحیه  $\alpha$  است که در مجاورت ناحیه R قرار دارد و آسیب‌های ساختاری با شدت متوسط را دارا می‌باشد. پوشش محافظ در این منطقه، در بخش‌هایی حذف شده و در بخش‌های دیگر دچار پوسته‌شدن<sup>۵</sup> گردیده بود. مشخصه اصلی آسیب در این ناحیه، تشکیل ترک‌های منشعب بود. طول این ترک‌ها به میزان قابل توجهی، تا ۳ سانتی‌متر نیز گزارش شد، هرچند شدت کلی تخریب نسبت به ناحیه R کمتر بود و از حذف کامل ماده یا تورم وسیع خبری نبود.



شکل ۲- ناحیه‌های  $\alpha$  و  $\beta$  آسیب دیده که به صورت چشمی قابل مشاهده است.

شکل ۲- ب) ناحیه  $\beta$  را نشان می‌دهد، که از نظر موقعیت مکانی مشابه ناحیه  $\alpha$  و در همسایگی ناحیه R است. آسیب‌های این ناحیه از نظر شدت بین ناحیه R و  $\alpha$  قرار می‌گیرد. در این ناحیه نیز شاهد پوسته‌شدن پوشش محافظ هستیم. با این حال، ترک‌های منشعب مشاهده شده در این ناحیه نسبت به ناحیه  $\alpha$  کوتاه‌تر و کمتر عمیق به نظر می‌رسند. این تفاوت نشان‌دهنده یک گرادیان دمایی و تنش است که تأثیر کمتری از نقطه کانونی تخریب (ناحیه R) پذیرفته است.

<sup>3</sup> Erosion/Vaporization

<sup>4</sup> Bulging

<sup>5</sup> Spallation

۳-۲- آنالیز عنصری (EDS) نواحی  $\alpha$  و  $\beta$ 

به منظور بررسی ترکیب شیمیایی و میزان اکسیداسیون سطحی پره توربین، آنالیز پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) بر روی سه ناحیه کلیدی از لبه حمله انجام شد. ناحیه R به عنوان مرجع اصلی آسیب (لبه حمله با بیشترین تورم و کندگی)، و دو ناحیه مجاور  $\alpha$  و  $\beta$  برای مقایسه انتخاب شدند. جدول ۱ آنالیز عناصر موجود در سه ناحیه R،  $\alpha$  و  $\beta$  از نظر درصد اتمی و وزنی در این نواحی را نشان می‌دهد.

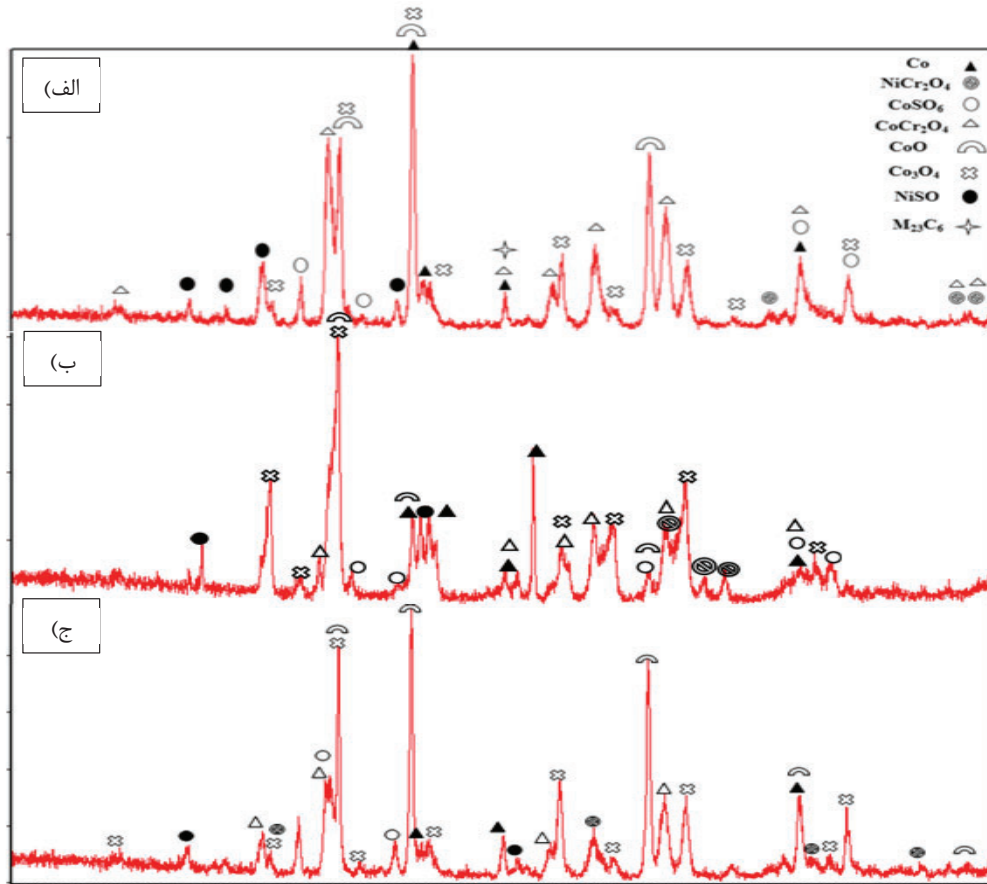
جدول ۱- جدول عناصر موجود در سه ناحیه R،  $\alpha$  و  $\beta$  از نظر درصد اتمی و وزنی مورد ارزیابی قرار گرفت.

عناصر	ناحیه R (وزنی / اتمی %)	ناحیه $\alpha$ (وزنی / اتمی %)	ناحیه $\beta$ (وزنی / اتمی %)
اکسیژن (O)	25.71 / 40.35	18.96 / 34.55	19.49 / 39.25
کروم (Cr)	35.54 / 15.64	31.25 / 16.95	32.21 / 18.72
کبالت (Co)	21.11 / 8.95	34.08 / 26.93	34.65 / 20.01
نیکل (Ni)	10.01 / 6.14	10.01 / 5.30	8.01 / 4.62
گوگرد (S)	4.19 / 8.91	4.61 / 9.23	4.93 / 11.22

نتایج آنالیز عنصری نشان می‌دهد که رفتار شیمیایی سطح در سه ناحیه لبه حمله تابعی از شدت اکسیداسیون و شرایط دمایی موضعی بوده است. ناحیه R که به عنوان نقطه برخورد مستقیم گازهای داغ عمل می‌کند، بالاترین درصد اتمی اکسیژن (۴۰/۳۵٪) را دارد؛ این مقدار بیانگر ایجاد اکسیداسیون نفوذی دما بالا است. حضور گسترده اکسیژن همراه با غنی‌شدگی کروم (۳۵/۵۴٪ وزنی) دلالت بر تشکیل لایه‌های پایدار اکسیدی شامل  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  دارد که در سوپراآلیاژهای پایه کبالت معمولاً در اثر اکسیداسیون پیشرفته شکل می‌گیرند [۵ و ۴]. این فازها ساختار متراکم اولیه‌ای ایجاد می‌کنند، اما به دلیل رشد شدید و تردی ذاتی در دمای بالا، به صورت پوسته‌هایی حجیم از سطح جدا می‌شوند. در همین ناحیه کاهش محسوس کبالت (۲۱/۱۱٪ وزنی) نسبت به دو ناحیه دیگر مشاهده می‌شود؛ این کاهش نشانه‌ای از حذف لایه‌های اکسیدی کبالت‌دار نظیر  $\text{CoO}$  و  $\text{Co}_3\text{O}_4$  است که در فرآیند اکسیداسیون زیاد تشکیل شده و در اثر تنش حرارتی و جریان گاز از سطح جدا شده‌اند. برعکس، در نواحی  $\alpha$  و  $\beta$  که شرایط حرارتی ملایم‌تر بوده است، مقادیر بالاتری از کبالت (بیش از ۳۴٪ وزنی) حفظ شده؛ این امر نشان می‌دهد که در آن نواحی، فرآیند اکسیداسیون بیشتر به صورت سطحی و غیر نفوذی رخ داده و لایه‌های کبالتی همچنان پایدار باقی مانده‌اند. رفتار گوگرد نیز مکمل این تحلیل است؛ در نواحی کناری ( $\alpha$  و  $\beta$ ) که دما پایین‌تر و نرخ اکسیداسیون کمتر بوده، گوگرد با درصد بالاتری ظاهر شده است. این امر احتمال تشکیل ترکیبات سولفیدی و اکسی سولفیدی مانند  $\text{CoSO}_4$  و  $\text{NiSO}_4$  را تقویت می‌کند که در محدوده‌های دمایی پایین‌تر پدیدارند [۴]. در مقابل، در ناحیه R مقدار گوگرد کاهش یافته است، زیرا در دمای بالاتر این ترکیبات دچار تبخیر یا تجزیه حرارتی می‌شوند. از ترکیب این یافته‌ها نتیجه می‌شود که ناحیه R معرف بیشترین تخریب از نوع اکسیداسیون نفوذی دما بالا است؛ فرآیندی که در آن کروم به سطح مهاجرت کرده، لایه‌های سنگین و ترد اکسیدی تشکیل شده و به دنبال آن پوسته‌ها جدا می‌شوند. در حالی که در نواحی  $\alpha$  و  $\beta$ ، اکسیداسیون ملایم‌تر همراه با آثار سولفیداسیون مشاهده می‌شود و لایه‌های ترکیبی نازک‌تر و نسبتاً محافظ‌تر تشکیل شده‌اند. بر این اساس، توزیع عناصر در سه ناحیه نشان می‌دهد که مکانیزم تخریب در پره توربین از اکسیداسیون شدید و کندگی پوسته‌های اکسیدی در مرکز (ناحیه R) به سمت اکسیداسیون ملایم با حضور سولفات‌ها در نواحی جانبی ( $\alpha$  و  $\beta$ ) تغییر می‌کند. این گذار تدریجی تأییدکننده اثر دمایی موضعی، جریان گاز و وابستگی رفتاری فازهای تشکیل شده به ترکیب شیمیایی سطحی است [۵ و ۶].

### ۳-۳- تحلیل فازی (XRD) نواحی مختلف لبه حمله

آنالیز پراش اشعه ایکس برای تعیین ماهیت فازهای سطحی در نواحی آسیب‌دیده  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $R$  انجام شد و نتایج مطابق شکل ۳ به خوبی با داده‌های عنصری مطابقت دارد و ماهیت چندمرحله‌ای تخریب را تأیید می‌کند.



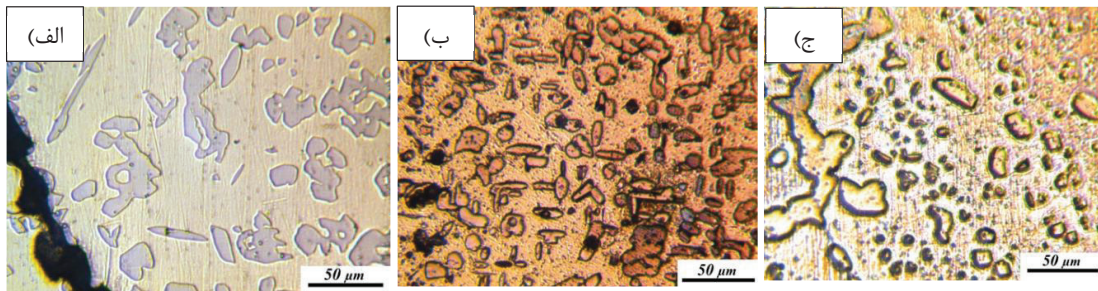
شکل ۳- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) برای (الف) ناحیه R، (ب) ناحیه  $\alpha$  و (ج) ناحیه  $\beta$  ترکیبی از فازهای مختلف را نشان می‌دهد.

همانطور که در بخش EDS نشان داده شد، ناحیه R با بالاترین درصد اکسیژن (Atomic % ۴۰  $\approx$ ) و غلظت بالای کروم همراه است. نتایج XRD این شرایط را با تسلط کامل فازهای اکسیدی با دمای بالا، به ویژه اسپینل‌های پایدار  $\text{Co}_3\text{O}_4$  و  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ، تأیید می‌کند. حضور این ترکیبات نشان‌دهنده مکانیزم غالب اکسیداسیون شدید در دمای سرویس بالاست. فقدان شواهد ساختاری از یک لایه محافظ کارآمد (مانند اکسیدهای متراکم و پایدار)، توضیح‌دهنده حذف کامل پوشش و تورم گسترده مشاهده شده در این ناحیه است. در نواحی  $\alpha$  و  $\beta$ ، که غلظت کربالت بالاتری دارند و درصد گوگرد بیشتری را (در حدود ۴/۶٪ - ۴/۹٪ وزنی) نشان می‌دهند، شاهد یک تغییر پارادایم در تخریب هستیم. در داده‌های XRD، پیک‌های مربوط به فازهای اکسیدی کاهش یافته و در عوض، حضور محسوس فازهای سولفاتی مانند  $\text{NiSO}_4$  و  $\text{CoSO}_4$  مشاهده می‌شود. این امر تأیید می‌کند که در دماهای پایین‌تر یا شرایط محیطی متفاوت این نواحی، خوردگی سولفیداسیون بر فرآیندهای صرفاً اکسیدی غلبه کرده و منجر به تشکیل محصولات ترد و حجیم سولفاتی شده است که خود عاملی در ترک‌ها و پوسته‌شدن پوشش (ناحیه  $\alpha$ ) بوده است. به طور خلاصه، XRD نشان می‌دهد که تخریب لبه حمله در ناحیه R عمدتاً ناشی از اکسیداسیون شدید و شکست

ساختاری لایه کاربیدی بوده، در حالی که در نواحی مجاور، فرآیند به سمت تشکیل لایه‌های سولفاتی ناپایدار در اثر حضور گوگرد سوق یافته است [۷و۸].

### ۳-۴- بررسی ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ نوری

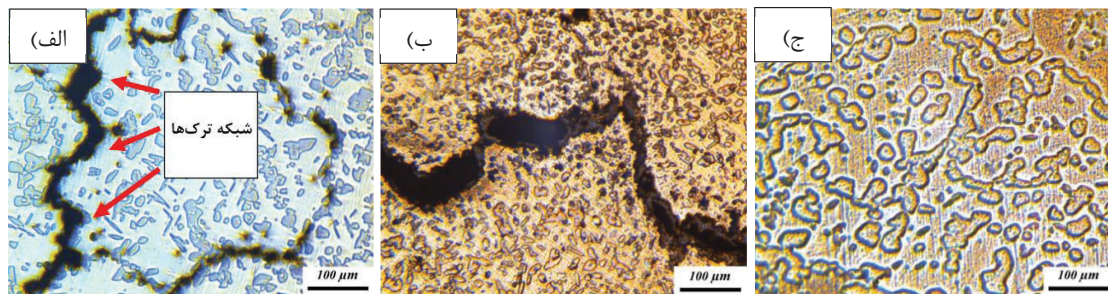
بررسی‌های متالوگرافی انجام‌شده با استفاده از میکروسکوپ نوری بر روی نواحی مستقر و مجاور لبه حمله در پره توربین گازی، تغییرات تدریجی در شکل، ابعاد و توزیع کاربیدها و همچنین میزان تخریب ناشی از حضور اکسیدها و گازهای خورنده را آشکار می‌سازد. در تمامی نواحی الگوی مشخصی از ترک‌های مرزدانه‌ای مشاهده شد که از مسیر کاربیدهای پیوسته عبور کرده‌اند، اما شدت و وسعت این ترک‌ها به شدت تحت تأثیر موقعیت حرارتی ناحیه قرار گرفته است. بررسی ریزساختاری پره در امتداد لبه حمله نشان می‌دهد که تخریب حاصل از کارکرد طولانی در دمای بالا، مسیری تدریجی و تکامل یافته دارد. این مسیر از شدیدترین مرحله در ناحیه لبه حمله (ناحیه R) آغاز می‌شود و با کاهش تدریجی نرخ نفوذ گازهای داغ و افت دمای موضعی، به نواحی میانی و انتهایی ( $\alpha$  و  $\beta$ ) می‌رسد. در سراسر این امتداد، الگوی ریزساختاری مشابهی شامل کاربیدهای مرزدانه‌ای درشت‌شده، ترک‌های مرزدانه‌ای پیوسته و حفره‌های ناشی از اکسیداسیون دمابالا دیده می‌شود، با این تفاوت که اندازه و تراکم این ویژگی‌ها به صورت تدریجی تغییر می‌کند. تحلیل ریزساختاری سه ناحیه R،  $\alpha$  و  $\beta$  نشان می‌دهد که روند تخریب فلز در امتداد لبه حمله با یک گرادیان پیوسته از بیشترین شدت در ناحیه R تا کمترین در ناحیه  $\beta$  همراه است. تغییر در کاربیدها به عنوان مکانیسم هسته‌ای تخریب مرزدانه‌ای، یک گرادیان واضح را در نواحی مورد بررسی نشان می‌دهد. مطابق شکل ۴-الف) در ناحیه R که بیشترین تنش حرارتی را متحمل شده است، شواهد محکمی از انحلال کامل کاربیدهای اولیه ریز و رسوب مجدد آن‌ها به صورت کاربیدهای ثانویه مرزدانه‌ای بسیار درشت مشاهده شد؛ این پدیده نشان‌دهنده نزدیک شدن ساختار به دمای کاری بحرانی و کاهش چقرمگی مرزدانه است [۸و۹]. در شکل ۴-ب) ناحیه  $\alpha$ ، این فرآیند تکرار شده اما با شدت کمتر؛ کاربیدهای مرزدانه‌ای درشت در این منطقه توزیع شده‌اند و طبق یافته‌های میکروسکوپ نوری، فرآیند حل شدن کاربیدهای ریز به دلیل فعالیت نفوذی دمابالا صورت پذیرفته، اما درجه خشونتی که در ناحیه R رخ داده، در این بخش مشاهده نمی‌شود.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ نوری از کاربیدهای موجود در ریز ساختار الف) ناحیه R، ب) ناحیه  $\alpha$  و ج) ناحیه  $\beta$  قابل مشاهده است.

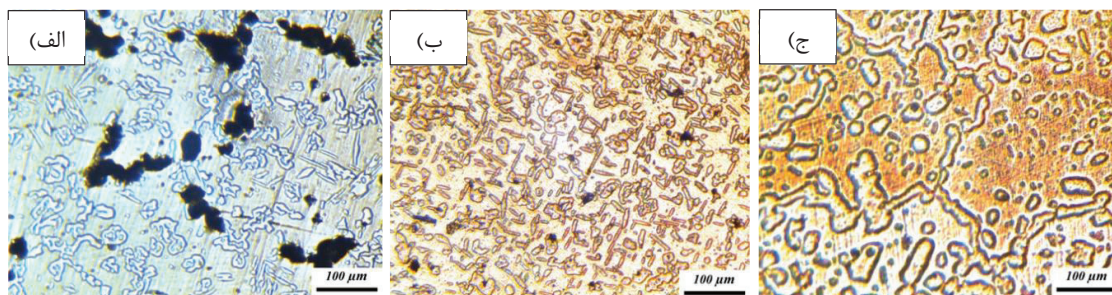
در شکل ۴-ج) ناحیه  $\beta$ ، اگرچه کاربیدهای درشت با طول‌هایی تا ۱۰۰ میکرومتر مشاهده شدند، اما میزان نفوذ و تغییرات فازی نسبت به دو ناحیه دیگر کمتر است، که با فاصله بیشتر این ناحیه از جریان مستقیم گاز داغ مطابقت دارد و نشان می‌دهد این ناحیه کمتر تحت تأثیر سیکل‌های شدید قرار گرفته است.

پیوستگی و مقیاس شبکه‌های ترک، مستقیماً تابعی از توزیع کاربیدهای درشت شده در مرزدانه‌ها است. در شکل ۵- الف) ناحیه R، تردی کاربیدهای ثانویه پیوسته، مسیر مطلوبی را برای رشد شبکه ترک‌های مرزدانه‌ای پیوسته فراهم کرده است؛ این ترک‌ها یک محیط محصور با ابعاد طولی و عرضی در حدود ۵۰۰ میکرومتر ایجاد کرده‌اند که این شبکه ترک، محل مناسبی برای نفوذ گازهای خورنده به عمق ماده محسوب می‌شود [۹]. مطابق شکل ۵- ب) در ناحیه  $\alpha$ ، رشد ترک‌ها به صورت مجزا و در مسیر کاربیدهای مرزدانه‌ای رخ داده است، به طوری که پهنای ترک‌ها به طور متوسط در حدود ۵۰ میکرومتر اندازه‌گیری شد؛ هرچند ترک‌ها به یکدیگر متصل می‌شوند، اما شبکه کاملاً گسترده‌ای مانند ناحیه R در این مقطع دیده نشد، با این حال، وجود حدود ۲۰ ترک در راستای ضخامت ۱۰۰۰ میکرومتری، آسیب جدی را به این بخش نیز وارد ساخته است. بر خلاف دو ناحیه قبل، در ناحیه  $\beta$  ترک‌های طولی فقط به ندرت دیده می‌شوند و برای مشاهده‌ی آن‌ها نیاز به بررسی SEM ذکر شده است؛ این موضوع بیانگر پایداری نسبی ساختار و کاهش چشمگیر شدت تخریب است (شکل ۵- ج)).



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ نوری از ترک‌های موجود در ریز ساختار الف) ناحیه R، ب) ناحیه  $\alpha$  و ج) ناحیه  $\beta$  قابل مشاهده است.

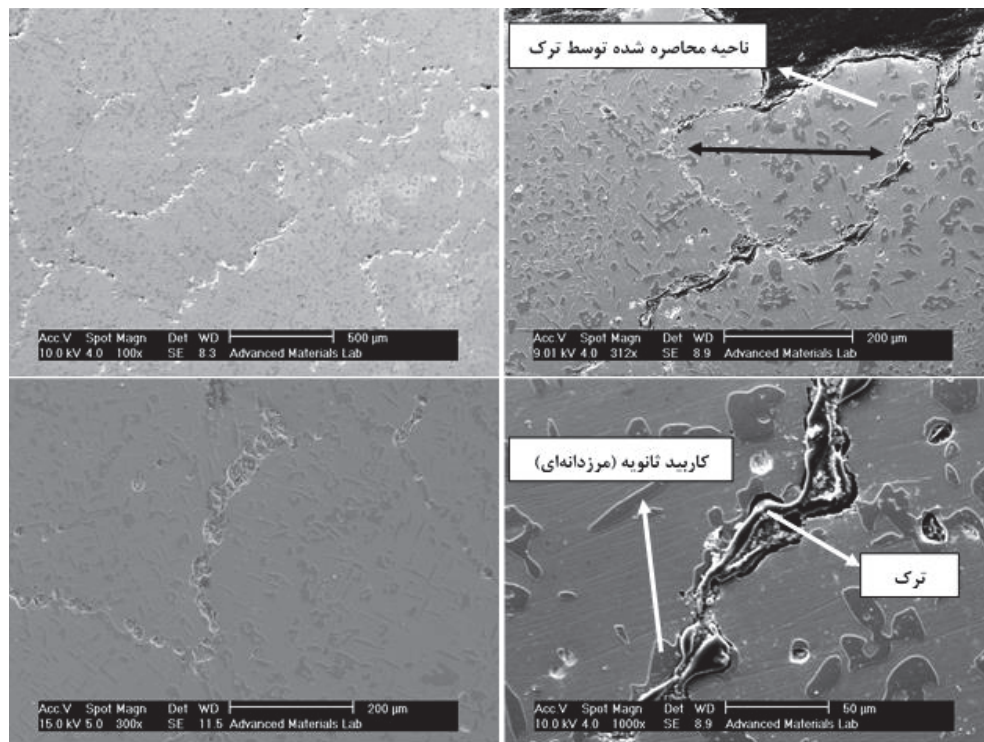
شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ نوری از حفره‌های موجود در ریز ساختار را نشان می‌دهد. در بخش حفره‌ها نیز روند مشابهی دیده می‌شود. در ناحیه R، حفره‌های سیاه‌رنگ در محل کاربیدها و مرزدانه‌ها وجود دارند که نشان‌دهنده نفوذ گازهای خورنده و اکسیداسیون در دمای بالا هستند. این حفره‌ها با بزرگ شدن یا پیوستن به ترک‌ها موجب تسریع شکست می‌شوند. در ناحیه  $\alpha$ ، حفره‌های ناشی از اکسیداسیون به وضوح در مرز بین کاربیدهای ثانویه دیده می‌شوند و بسیاری از آن‌ها در حال اتصال به ترک‌ها هستند؛ این وضعیت تأییدکننده رابطه مستقیم بین رشد حفره و گسترش ترک است. اما در ناحیه  $\beta$ ، هرچند آثار حضور حفره‌ها مشاهده می‌شود، شدت آن بسیار کمتر است و حضور نسبی پوشش حفاظتی، مانع از نفوذ مؤثر گازهای داغ و انباشت اکسیدهای تخریبی شده است.



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ نوری از حفره‌های موجود در ریز ساختار الف) ناحیه R، ب) ناحیه  $\alpha$  و ج) ناحیه  $\beta$

### ۳-۵- بررسی ریزساختاری نواحی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDS)

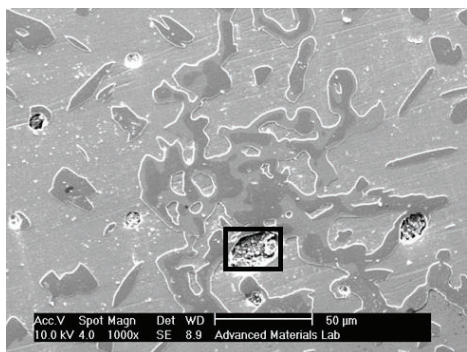
بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ نوری مکانیسم‌های کلی آسیب را مشخص می‌کنند. با این حال، برای درک دقیق و مقایسه‌ای شدت و منشأ تخریب در نواحی  $R$ ،  $\alpha$  و  $\beta$  تحلیل‌های SEM/BSE و EDS ضروری است. یافته‌های این ابزارها، پیشرفت تخریب را بر اساس مورفولوژی شکست، شدت حفره‌زایی و ترکیب شیمیایی محصولات تخریب تفکیک می‌کنند. برای ناحیه R مشاهدات SEM در شکل ۷ نشان داد که شبکه‌های ترک داخلی دانه‌ای با قطر حدودی ۲۰۰ تا ۵۰۰ میکرومتر بر سطح غالب هستند. این گسترش در سطح، با ترک‌های سطحی که به داخل ماده کشیده شده‌اند، هم‌راستا است. این پدیده بیانگر یک مکانیزم تخریب گسترده است که در آن، با جدا شدن هر دانه محاصره شده توسط ترک‌ها، ابعاد ناحیه آسیب‌دیده در هر سیکل حدود ۲۰۰ تا ۳۰۰ میکرومتر افزایش می‌یابد.



شکل ۷- تصاویر SEM از سطح متالوگرافی شده ناحیه R در بزرگ‌نمایی‌های مختلف که محل ترک و حفره‌ها را نشان می‌دهد.

این گسترش آسیب در سرتاسر نمونه لبه حمله، اثبات می‌کند که ناحیه R کاملاً از منظر مکانیکی تخریب شده و این تخریب، با حذف ماده و ایجاد دهانه‌های بزرگ در ارتباط است [۱۰].

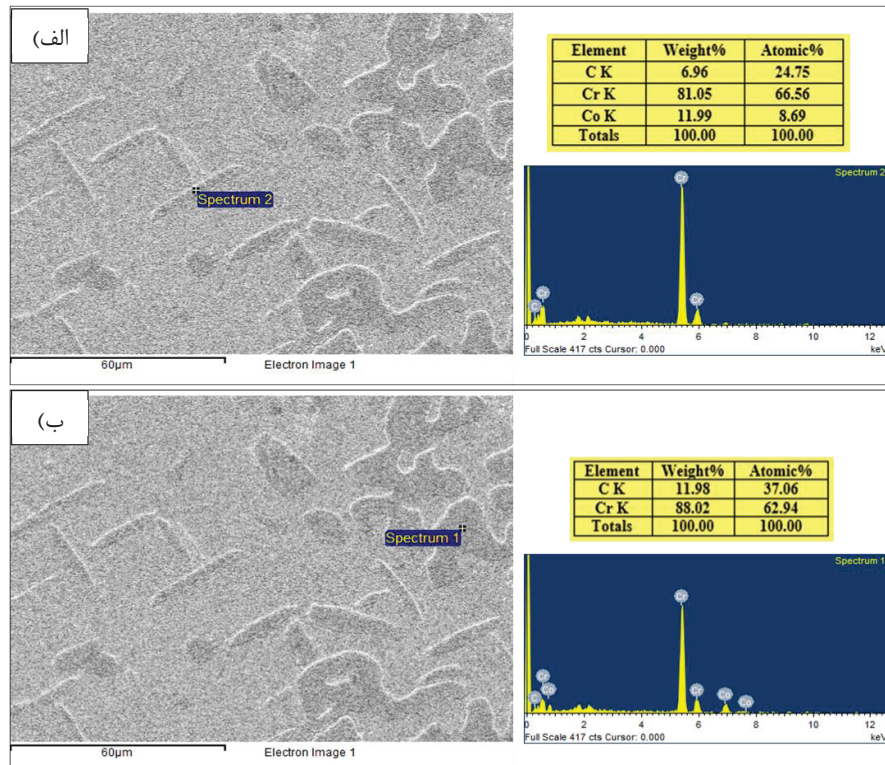
بررسی ریزساختاری ناحیه R با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۸)، تشکیل حفره‌های اولیه در مرز بین فاز کاربیدی و زمینه فلزی را آشکار ساخت. آنالیز EDS انجام شده بر روی این حفره‌ها (شکل ۸) ماهیت شیمیایی تخریب را تعیین می‌کند. داده‌ها نشان داد که درصد اتمی غالب متعلق به اکسیژن (%۴۱/۳۵) است که منشأ اصلی تخریب را اکسیداسیون دمابالا در مرزدهانه‌ها تایید می‌کند. حضور قابل توجه کبالت (%۲۷/۹۳) و کروم (%۱۶,۶۴) نشانگر تشکیل اکسیدهایی از عناصر کاربیدی است. همچنین، گوگرد (%۹/۰۲) به عنوان یک عنصر ثانویه در فرآیند تخریب مشارکت دارد. رشد این حفره‌های اولیه، به دلیل تردی ذاتی کاربیدهای مرزدهانه‌ای، منجر به نفوذ و گسترش ترک به داخل این فازها شده و در تصاویر میکروسکوپ نوری به صورت حفره‌های سیاه‌رنگ که نقاط شروع ترک‌های شبکه‌ای هستند، قابل مشاهده است [۱۱].



Element	Weight%	Atomic%
C K	1.74	5.06
O K	18.97	41.35
S K	7.27	9.02
Cr K	24.80	16.64
Co K	47.20	27.93
Totals	100.00	100.00

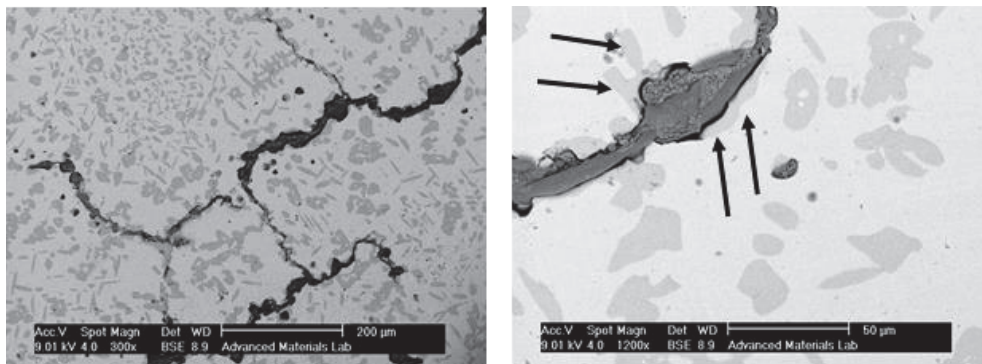
شکل ۸- تصویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰ از سطح متالوگرافی شده نمونه ناحیه R، برای نشان دادن وجود حفره‌ها اکسیدی در مرز بین کاربید و فلز پایه به همراه آنالیز عنصری EDS از حفره‌ها ایجادشده در مرز کاربید انجام شده است.

بررسی آنالیز عنصری EDS از کاربیدهای با اندازه و هندسه متفاوت مطابق شکل ۹ نشان می‌دهد که دو نوع اصلی کاربید در ساختار وجود دارد. گروه نخست، کاربیدهای پیوسته و درشت مرزدهانه‌ای هستند که ترکیب آن‌ها مطابق با کاربیدهای  $M_{23}C_6$  ( $M = Cr, Co$ ) بوده و با توجه به سهم غالب کروم نسبت به کبالت، می‌توان آن‌ها را  $Cr_{23}C_6$  در نظر گرفت (شکل ۹-الف)). گروه دوم، کاربیدهای تیغه‌ای شکل درون‌دانه‌ای‌اند که ترکیب آن‌ها  $M_7C_3$  ( $M = Cr$ ) تعیین شد (شکل ۹-ب)). کاربیدهای پیوسته‌ی  $Cr_{23}C_6$  در مرزدهانه‌ها قرار دارند و به دلیل تردی ذاتی بالا، مکان‌های مستعدی برای آغاز تشکیل حفره و رشد ترک هستند. به نظر می‌رسد پیوستگی این کاربیدها در مرزدهانه‌ها در اثر رشد تدریجی ناشی از نفوذ طولانی‌مدت عناصر کروم و کربن اتفاق افتاده و از ابتدا به صورت پیوسته وجود نداشته‌اند. در مراحل اولیه سرویس دهی، کاربیدهای موجود در آلیاژ عمدتاً از نوع  $Cr_7C_3$  و  $Cr_3C_2$  بوده‌اند، که با افزایش دما و اعمال سیکل‌های کاری متعدد به تدریج حل شده و زمینه را برای تشکیل و رشد مجدد کاربیدهای ثانویه  $Cr_{23}C_6$  در مرزدهانه‌ها فراهم کرده‌اند. افزایش مقدار این کاربیدهای مرزدهانه‌ای نشانه‌ای از پیشرفت تخریب حرارتی و تردی مرزدهانه‌ای تلقی می‌شود.



شکل ۹- آنالیز EDS در ناحیه R مربوط به کاربیدهای الف) پیوسته و درشت مرزدانه‌ای  $M_{23}C_6$  و ب) تیغ‌های شکل درون‌دانه‌ای  $M_7C_3$  است.

به منظور ارزیابی توزیع کاربیدها و نحوه گسترش ترک‌های مرزدانه‌ای، از تصویربرداری BSE میکروسکوپ روبشی استفاده شد مطابق با شکل ۱۰ کاربیدهای  $Cr_7C_3$  به صورت یکنواخت در داخل دانه‌ها توزیع شده‌اند و ابعاد آن‌ها به حدی نیست که پیوستگی بین کاربیدها ایجاد کند. اما میزان کاربیدهای ریز به‌طور محسوسی کاهش یافته و در مقابل، کاربیدهای متوسط و درشت با حجم بیشتری حضور دارند که نشان‌دهنده حل شدن کاربیدهای اولیه در اثر دمای بالای کاری است.

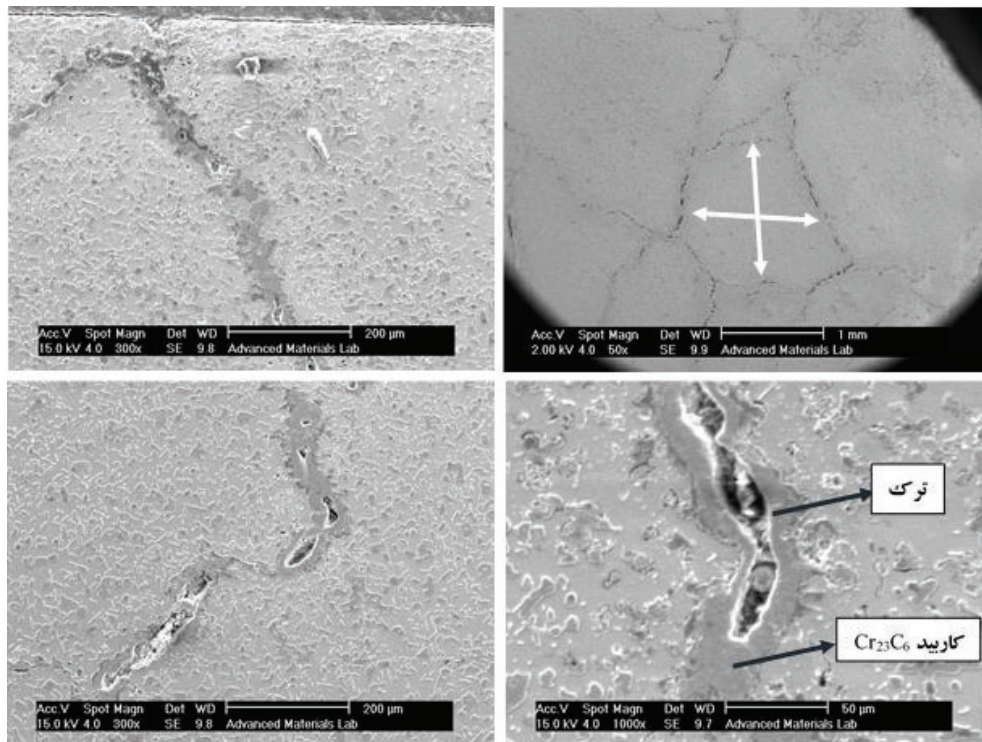


شکل ۱۰- تصاویر BSE از سطح ناحیه R در بزرگنمایی ۳۰۰ و ۱۲۰۰ که وجود کاربیدهای  $Cr_7C_3$  به صورت یکنواخت را در داخل دانه نشان می‌دهد.

در تصاویر شکل ۱۰ با بزرگنمایی‌های مختلف، ترک‌های شبکه‌ای واضحی در مرزدانه‌ها مشاهده می‌شود که دقیقاً در مناطقی تشکیل شده‌اند که کاربیدهای پیوسته حضور دارند. محل آغاز ترک‌ها معمولاً در مرز مشترک بین کاربید و زمینه است. ترک‌های اولیه در ابعاد میکروسکوپی ایجاد می‌شوند و به تدریج با رشد خود به داخل کاربیدها نفوذ می‌کنند، زیرا کاربیدها نسبت به فلز پایه تردتر بوده و مسیر آسانی برای رشد ترک فراهم می‌کنند. در تصاویر، مواردی دیده می‌شود که ترک از دو سمت در میان

کاربیدهای پیوسته محصور شده است؛ این الگو بیانگر آن است که پس از ایجاد ترک اولیه در مرز، گسترش آن عمدتاً در داخل کاربیدها اتفاق می‌افتد. علاوه بر این، اکسیداسیون در مسیر ترک باعث افزایش عرض و سرعت رشد آن شده و در نهایت به تشدید آسیب مرزدانه‌ای منجر می‌شود [۱۰].

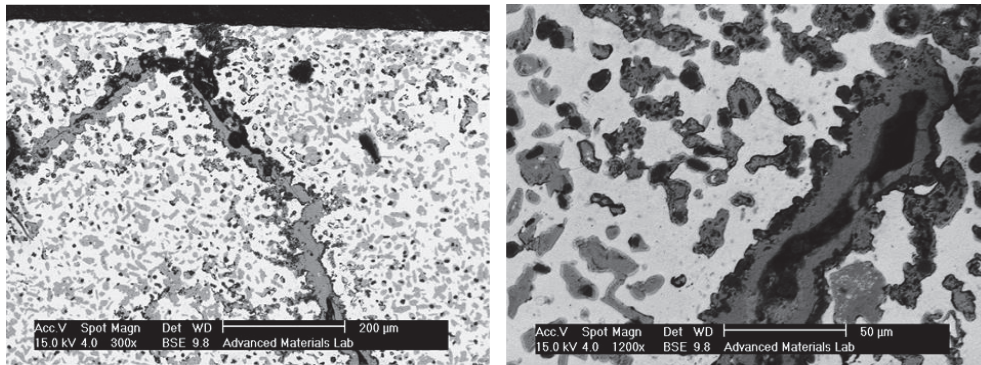
برای ارزیابی پیشروی مکانیزم‌های تخریب از کانون اصلی آسیب (ناحیه R)، تحلیل‌های دقیق ریزساختاری با استفاده از SEM و BSE بر روی نمونه ناحیه  $\alpha$  و  $\beta$  انجام پذیرفت. تصاویر SEM شکل ۱۱ در ناحیه  $\alpha$ ، شواهدی قوی از تشکیل شبکه‌های ترک در راستای کاربیدهای درشت و پیوسته  $Cr_{23}C_6$  را نشان دادند. در این ناحیه، وسعت این شبکه‌های ترک بزرگ‌تر از ناحیه R بوده و به ابعاد ۱ میلی‌متر در شبکه و محیط کلی تخریب شده حدود ۵ میلی‌متر می‌رسد. نکته قابل توجه، مشاهده ترک‌های میکروسکوپی گسسته در داخل ماده، به ویژه در نزدیکی کاربیدهای درشت پیوسته بود. این ترک‌ها، هرچند هنوز به یکدیگر متصل نشده‌اند، نشان‌دهنده این است که نفوذ گازهای خورنده داغ به داخل ماده، حتی بدون قرارگیری مستقیم در مسیر جریان، می‌تواند موجب آغاز آسیب‌های داخلی در مناطقی با ساختار کاربیدی ناپایدار شود. سهم کاربیدهای ریز درون‌دانه‌ای در این ناحیه بسیار اندک است که تأیید می‌کند دمای بالای کاری منجر به حل شدن کاربیدهای اولیه و رشد مجدد کاربیدهای سنگین‌تر  $Cr_{23}C_6$  و  $Cr_7C_3$  شده است [۶].



شکل ۱۱- تصاویر SEM از ترک‌های شبکه‌ای در ناحیه  $\alpha$  که در راستای کاربیدهای درشت و پیوسته  $Cr_{23}C_6$  تشکیل شده است.

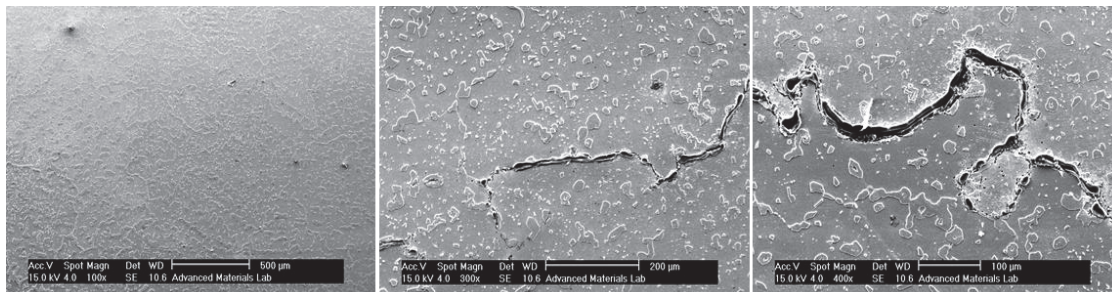
تصاویر BSE در شکل ۱۲ تکامل آسیب‌های ناشی از اکسیداسیون دمابالا را تأیید می‌کنند. همچنین وجود یک ترک اصلی با طول ۱ میلی‌متر و پهنای تقریبی ۵۰ میکرومتر به‌وضوح قابل مشاهده است. در مرز برخی کاربیدها، حفره‌های سیاه‌رنگی که مشخصه اکسیداسیون دمابالا هستند (مشاهده شده در ناحیه ۲)، تکرار می‌شوند. اگرچه زمینه آلیاژ پایه کبالت همچنان دارای پراکندگی کاربیدها است، اما پیوستگی کاربیدها در مرزدانه‌ها به‌ویژه  $Cr_{23}C_6$  به شدت خواص متالورژیکی ماده را تحت تأثیر قرار داده است. با ادامه سیکل‌های کاری، انتظار می‌رود که کاربیدهای درون‌دانه‌ای در اثر نفوذ، به مرزهای کاربیدهای پیوسته

ملحق شده و حجم آن‌ها را افزایش دهند. این افزایش حجم مسیر را برای رشد آسان‌تر و سریع‌تر ترک‌ها هموار کرده و آسیب‌پذیری پره را به شکل تصاعدی افزایش می‌دهد [۱۰].



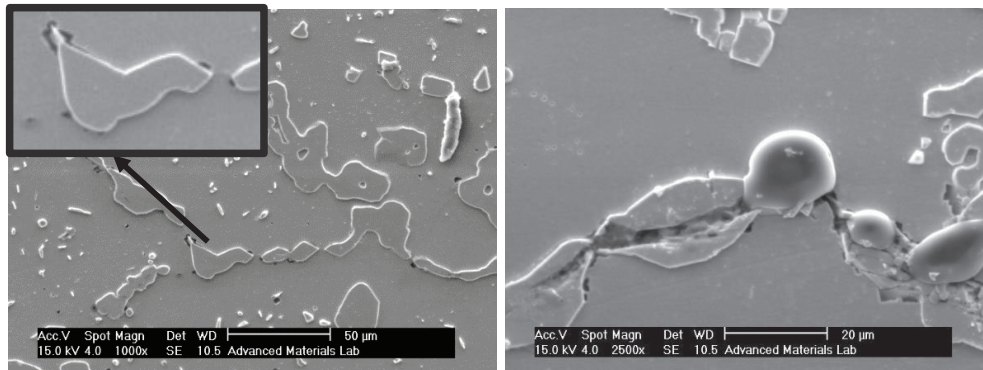
شکل ۱۲- تصاویر BSE از ریزساختار ناحیه  $\alpha$  در بزرگنمایی‌های ۳۰۰ و ۱۲۰۰ که حفرات در آن به خوبی قابل مشاهده هستند.

ناحیه  $\beta$  به عنوان نقطه‌ای با کمترین شدت آسیب در مقایسه با نواحی R و  $\alpha$  مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل‌های SEM در این ناحیه، تفاوت‌های مهمی در فاز شروع تخریب را آشکار ساخت. تصاویر SEM از ناحیه  $\beta$  (شکل ۱۳) وجود ترک‌های میکروسکوپی گسترده را نشان می‌دهد که مسیر حرکت آن‌ها با جهت رشد ترجیحی کاربیدهای درشت  $M_{23}C_6$  همسو است. این ترک‌ها، همانند نواحی R و  $\alpha$ ، در راستای کاربیدهای پیوسته و درشت مرزدانه‌ای تشکیل شده‌اند. با این حال، یک تمایز کلیدی مشاهده شد که عرض ترک‌ها در ناحیه  $\beta$  به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از عرض ترک‌های گسترده در لبه حمله است، هرچند طول و پیوستگی آن‌ها مشابه نواحی آسیب‌دیده‌تر است. این امر نشان‌دهنده آن است که مکانیسم ترک‌زایی مرزدانه‌ای در حال فعال شدن است، اما مکانیزم گسترش (پهن‌شدگی ترک) هنوز به شدت ناحیه R نرسیده است [۱۰].



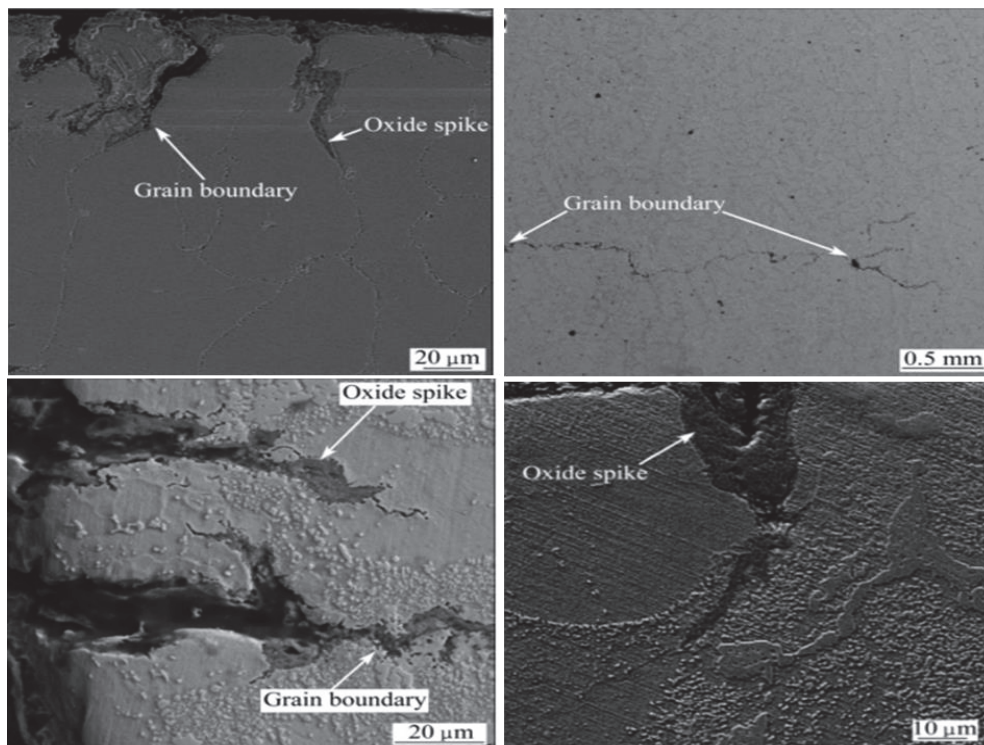
شکل ۱۳- تصاویر SEM با بزرگنمایی‌های مختلف از ریزساختار ناحیه  $\beta$  که وجود ترک‌های میکروسکوپی گسترده را نشان می‌دهد.

نکته بسیار مهم، مشاهده حفره‌های بسیار ریز در مرز بین کاربیدهای درشت و زمینه است که در تصاویر میکروسکوپ نوری قابل رؤیت نبودند. این حفره‌ها که ابعادی در حد ۱ تا ۵ میکرومتر دارند (شکل ۱۴)، نشان‌دهنده مراحل اولیه تشکیل حفره ناشی از اکسیداسیون دمابالا هستند. استدلال می‌شود که با افزایش زمان کاری، این حفره‌ها رشد کرده، به یکدیگر پیوسته و در نهایت با ذخیره‌سازی انرژی کرنش پلاستیک در نوک خود، ترک‌های میکروسکوپی را به ترک‌های پیوسته تبدیل خواهند کرد [۱۱]. در این مرحله، تردی ساختار کاربرد موجب خواهد شد که پهن‌شدگی ترک عمدتاً از طریق شکست کاربیدها رخ دهد.



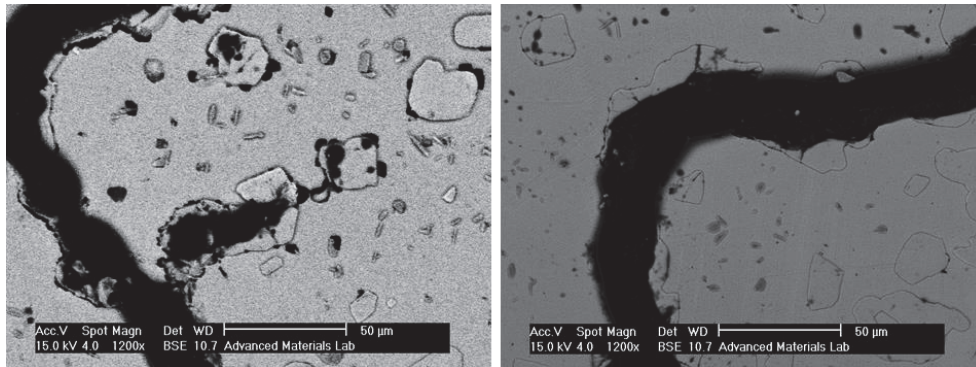
شکل ۱۴- تصاویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰ و ۲۵۰۰ برابر از ریزساختار ناحیه  $\beta$  جهت بررسی چگونگی ایجاد ترک‌ها و حفره‌های ایجاد شده می‌باشند.

تحلیل‌ها با یافته‌های پژوهش‌هایی مانند رحمانی و ترابیان [۱۱ و ۱۲] منشأ ایجاد ترک را حفره‌های سطحی و داخلی اکسید شده می‌دانند. همان‌طور که در شکل ۱۵ نشان داده شده، ترک‌ها در مرزدانه‌هایی که حفره‌های اکسیداسیون دمابالا در آن‌ها وجود دارد، آغاز می‌شوند. این مکانیسم (جوانه‌زنی و رشد ترک در مناطق دارای حفره) قویاً در ناحیه  $\beta$  مشاهده می‌شود و تأکید می‌کند که پدیده اکسیداسیون مرزدانه‌ای، عامل اصلی حساسیت ساختاری در این ناحیه است. نفوذ گازهای خورنده از طریق این ترک‌ها، مناطق اطراف را نیز اکسیده کرده و باعث تسریع فرآیند تخریب داخلی خواهد شد.



شکل ۱۵- تصاویر، ترک‌های مرزدانه‌ای در آلیاژ FSX-414 که عامل اصلی حساسیت ساختاری است را نشان می‌دهد [۱۲].

تصاویر BSE در ناحیه  $\beta$  مطابق شکل ۱۶، گسترش ترک‌های شبکه‌ای شکل را که مستقیماً از کاربید مرزدانه‌ای عبور کرده‌اند، به وضوح تأیید می‌کند. پهنای برخی از این ترک‌ها به ۲۵ تا ۳۰ میکرومتر رسیده که تقریباً تمام پهنای شبکه پیوسته کاربید درشت را در بر گرفته است. همچنین، حفره‌های ریز در حال پیوستن به مسیر ترک اصلی مشاهده شد که نشان‌دهنده رشد فعال مکانیسم همجوشی حفره‌ها در این نقطه است.

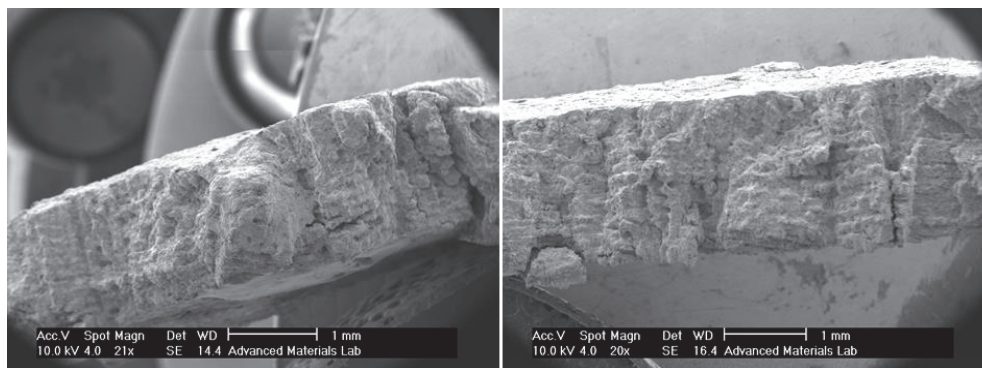


شکل ۱۶- تصاویر BSE در بزرگنمایی‌های مختلف از ترک‌های موجود در ریزساختار ناحیه  $\beta$  که به وضوح قابل مشاهده است.

### ۳-۶- بررسی سطح مقطع شکست نواحی R، $\alpha$ و $\beta$ بر اساس داده‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی

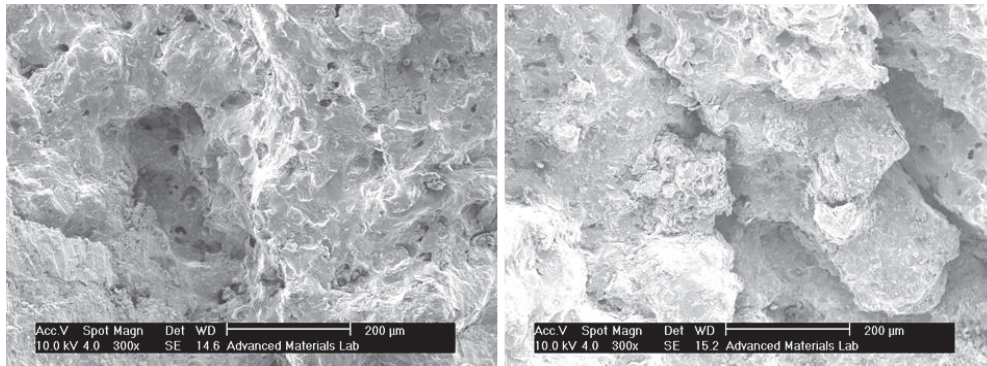
بررسی سطوح مقطع شکست نمونه‌های برداشت شده از نواحی R،  $\alpha$  و  $\beta$  با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت تعیین مکانیسم نهایی تخریب انجام پذیرفت. نتایج نشان داد که مکانیسم غالب در تمام نواحی، شکست نرم بین‌دانه‌ای<sup>۶</sup> است که مستقیماً با یافته‌های میکروسکوپی مینی بر تخریب مرزدانه‌ای همبستگی دارد.

تصاویر مقطع عرضی (شکل ۱۷) برای ناحیه R گویای رشد چندین ترک موازی در امتداد مقطع نمونه است که به طور کامل مسیر بین‌دانه‌ای را دنبال کرده‌اند. این ترک‌ها با پستی و بلندی‌های عمیق و آثار کندگی گسترده همراه بودند که نشان‌دهنده سست شدن ساختار به دلیل تشکیل شبکه ترک‌های مرزدانه‌ای است. در بزرگنمایی بالاتر (شکل ۱۸)، مشاهده شد که این ترک‌ها از حفره‌های ریز در مرز کاربیدهای درشت منشأ گرفته و رشد کرده‌اند. عدم وجود سطوح برش تخت حاکی از شکست ترد خالص نیست، بلکه ماهیت نرم بین‌دانه‌ای شکست، ناشی از تخریب فاز زمینه در اطراف کاربیدهای شکننده است. این الگوی شکست مشابه با نتایج گزارش شده در تحقیقات خستگی [۱۳] است، اما در این مورد، رشد ترک در مسیر کاربیدهای پیوسته  $Cr_{23}C_6$  بر ماهیت بین‌دانه‌ای آن تأکید دارد.



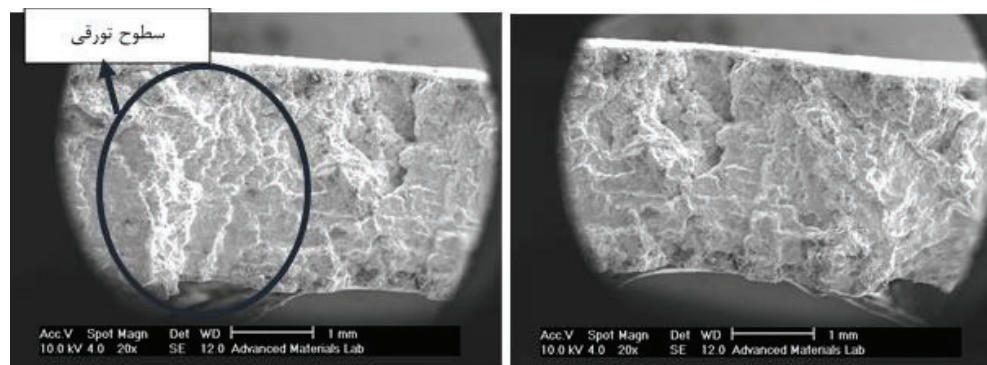
شکل ۱۷- سطح مقطع شکست نمونه ناحیه R که شامل ترک موازی در امتداد مقطع نمونه است.

<sup>6</sup> Ductile Intergranular Fracture



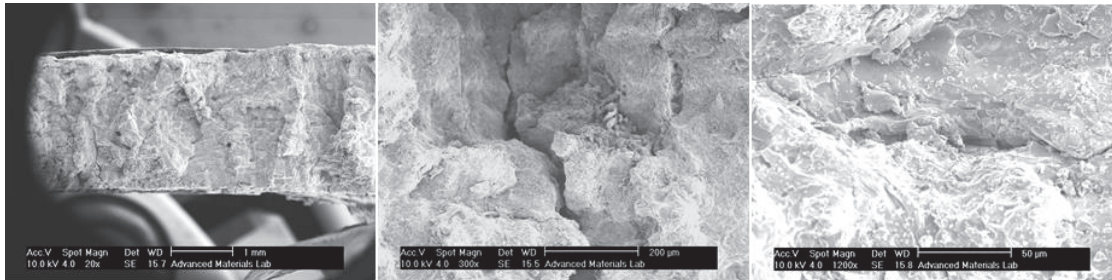
شکل ۱۸- تصاویر با بزرگنمایی ۳۰۰ از سطح مقطع شکست نمونه ناحیه R که نشان دهنده رشد حفره‌های ریز در مرز کاربیدهای درشت و تشکیل ترک‌ها است.

شکل ۱۹ نشان‌دهنده تصاویر مقطع شکست نمونه ناحیه  $\alpha$  می‌باشد. همان‌طور که اشاره شد این ناحیه در مجاورت ناحیه حمله شماره R قرار دارد، با این تفاوت که در ناحیه R فشار اعمالی گاز هدایت‌شده از پره متحرک ردیف اول نسبت به ناحیه  $\alpha$  بیشتر می‌باشد. وجود ترک‌هایی که به صورت بین‌دانه‌ای کل ضخامت ماده را طی کرده‌اند (همانند سطح شکست ناحیه R) در این تصاویر دیده می‌شود. با توجه به نتایج ریزساختاری می‌توان اظهار داشت که این ترک‌ها همان ترک‌های موجود در مرز کاربیدهای پیوسته می‌باشند که باعث شکست پره توربین شده‌اند. وجود مناطق کنده‌شده به صورت تورقی نشان از نقش گسترش ترک در ایجاد کندی‌ها می‌باشد. این مناطق با علامت روی تصاویر مشخص شده است. مکانیزم ایجاد چنین مناطق تورقی شکل (پله مانند) گسترش ترک‌ها می‌باشد. با ایجاد ترک و گسترش آن‌ها شبکه ترک‌ها تشکیل می‌شود. پس از تشکیل شبکه ترک‌ها، کندی ماده در این ناحیه انجام خواهد شد. به عبارت دیگر ناحیه کنده‌شده را شبکه ترک‌ها محصور کرده بود که در اثر فشار بالای گاز داغ از سطح ماده جدا شده است. وجود ترک در مناطق با پستی و بلندی زیاد و گسترش آن در مسیر غیرمستقیم نشان‌دهنده گذر این ترک‌ها در مسیر خاص مرزدانه که کاربرد درشت پیوسته وجود دارد، می‌باشد. وجود حفره‌های ناشی از اکسیداسیون دمابالا نیز در سطح شکست قابل‌رؤیت می‌باشد. البته مقدار این حفره‌ها در حد حفره‌های موجود در سطح شکست نمونه لبه حمله ناحیه R نمی‌باشد. ناحیه R به دلیل فشار بیشتر گاز محصول احتراق که از پره متحرک ردیف اول به آن وارد می‌شود، دارای حفره‌های اکسیداسیون دمابالای بیشتری نسبت به ناحیه  $\beta$  می‌باشد. در حالت کلی مکانیزم شکست همانند نمونه R، شکست بین‌دانه‌ای که به صورت نرم ایجاد شده است، می‌باشد.



شکل ۱۹- تصاویر میکروگراف مقطع شکست نمونه ناحیه  $\alpha$ ، که تشکیل شبکه ترک‌ها را نشان می‌دهد.

سطوح مقطع شکست در ناحیه  $\beta$  مطابق شکل ۲۰ نمایش داده شده است. وجود ترک‌هایی که کل پهنای نمونه را تشکیل داده‌اند به‌وضوح دیده می‌شود. آثاری از سطوح شکست رخ‌برگی (ترد) و یا صفحات برشی در این ساختار نیز دیده نمی‌شود. شکست به دلیل وجود مناطق با پستی و بلندی زیاد به‌صورت نرم انجام شده است. پهنای برخی از ترک‌های ایجادشده که باعث جدایش ماده می‌شود به ۵۰ میکرومتر می‌رسد. به دلیل وجود مناطق با برش‌های بین‌دانه‌ای که حالت ساحلی به خود گرفته‌اند شکست بین‌دانه‌ای به اثبات می‌رسد. در این نوع شکست، کندگی در اثر حرکت ترک‌ها در مرزهای دانه اتفاق می‌افتد و سطوح با لبه‌های برشی را به وجود می‌آورند. وجود کندگی‌ها در این قسمت از نمونه در مقایسه با ناحیه لبه حمله نمونه شماره R کمتر است. وجود ترک‌های ریز و کمتر درشت بودن کاربیدهای مرزدهانه‌ای دلیل اصلی این پدیده می‌باشد. به‌عبارت‌دیگر ناحیه R به دلیل دمای بالاتر و قرارگیری در مسیر گاز داغ با فشار بالاتر، آثار آسیب‌دیدگی در ناحیه شکست آن بیشتر از سایر نمونه‌هاست که امری طبیعی و منطقی به نظر می‌رسد.



شکل ۲۰- سطح مقطع شکست نمونه ناحیه  $\beta$  که در آن وجود ترک‌هایی با پستی و بلندی زیاد به‌صورت نرم مشاهده می‌شود.

در نهایت بررسی‌های مختلف نشان داد که مسیر تخریب در لبه حمله پره توربین FSX-414 یک گرادیان حرارتی-شیمیایی مشخص را دنبال می‌کند. ناحیه R به‌عنوان کانون اصلی آسیب، تحت اکسیداسیون نفوذی دمابالا و تشکیل فازهای اسپینلی پایدار قرار گرفته و با رشد کاربیدهای ثانویه  $Cr_{23}C_6$  و ایجاد شبکه ترک‌های بین‌دانه‌ای، بیشترین تضعیف ساختاری را تجربه کرده است. در نواحی  $\alpha$  و  $\beta$ ، که در معرض دما و فشار کمتری قرار دارند، تخریب عمدتاً به سولفیداسیون سطحی، تشکیل فازهای سولفات و ترک‌زایی محدودتر مرتبط است. تطابق نتایج EDS، XRD، Optical، SEM و Fractography نشان می‌دهد که کاربیدهای مرزدهانه‌ای عامل اصلی شروع و پیشروی ترک‌ها بوده و نقش تعیین‌کننده‌ای در شکست نهایی قطعه دارند. این یافته‌ها ضرورت بهبود پوشش‌های محافظ، کنترل ترکیبات گوگردار و مدیریت ریزساختار کاربیدی را در طراحی نسل جدید پرها و نازل‌های توربین گازی برجسته می‌کند.

#### ۴- مراجع

- 1- Z. Mazur, A. Hernandez-Rossette, R. Garcia-Illescas, and A. Luna-Ramirez, "Failure analysis of a gas turbine nozzle," *Engineering Failure Analysis*, vol. 15, pp. 913-921, 2008.
- 2- A. H. Mustafa, "Failure Analysis of Heavy Industrial Gas Turbine Engine First Stage Nozzle Guide Vane," *Advanced Materials Research*, vol. 445, pp. 1047-1052, 2012.
- 3- S. K. Singh, R. Kumar, and P. Chatterjee, "Low cycle fatigue characteristics of Co-based superalloy FSX-414 after heat treatment and welding," *Materials Science and Engineering A*, vol. 771, pp. 138678, 2020.
- 4- C. Pei et al., "A critical review on oxidation behavior of Co-based superalloys," *Chinese Journal of Aeronautics*, vol. 37, pp. 103380, 2024.
- 5- Anonymous, "Microstructural Changes during High-Temperature Service of a Co-base Superalloy," *Journal of Materials Science*, vol. 51, pp. 1745839, 2016.
- 6- M. P. Boyce, \*the Gas Turbine Engineering Handbook\*, GPP Publication, 2006.
- 7- F. S. Pettit, "Oxidation of Cobalt-Base Superalloys," *Oxidation of Metals*, vol. 7, pp. 275-304, 1973.
- 8- M. A. Hamood and M. A. Abed, "Oxidation Study of Cobalt-Base Super Alloys at High Temperatures," *Iraqi Journal of Science*, 2025.



- 9- K. T. Chiang, \*Hot Corrosion of Cobalt Base Alloys\*, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1980.
- 10-R. C. Reed, \*the Superalloys: Fundamentals and Applications\*, Cambridge University Press, 2006.
- 11- A. Rahmani and M. Torabian, "Investigation of Microstructural Degradation in Co-Based Turbine Blades," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 28, pp. 4512–4523, 2019.
- 12- K. Rahmani and A. Torabian, "Influence of welding on low cycle fatigue properties of Co-based superalloy FSX-414," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 26, pp. 1326–1335, 2016.
- 13- A. M. Kolagar, N. Tabrizi, M. Cheraghzadeh, and M. S. Shahriari, "Failure analysis of gas turbine first stage blade made of nickel-based superalloy," *Engineering Failure Analysis*, vol. 78, pp. 61–68, 2017.

## بررسی تاثیر فوق‌گداز مذاب فولادی در فرآیند ریخته‌گری پیوسته بر خواص مکانیکی و ریزساختار محصول نورد گرم

امین غلامعلی تبار<sup>۱</sup>، مصطفی حکمت پور<sup>۲</sup>

۱- کارشناس کنترل کیفیت شرکت ذوب آهن آرمان آسیا

۲- مدیر کنترل کیفیت شرکت ذوب آهن آرمان آسیا

agholamalitabar@gmail.com

### چکیده

در این پژوهش، تأثیر دمای فوق‌گداز مذاب در فرآیند ریخته‌گری پیوسته بر ریزساختار و خواص مکانیکی میلگردهای حاصل از فرآیند نورد گرم شمش فولادی با گرید 5sp مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، سه ذوب صنعتی با سطوح فوق‌گداز ۱۰، ۳۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد تولید شده‌اند. نتایج نشان داد که دمای فوق‌گداز پایین، باعث افزایش گرادیان حرارتی و در نهایت افزایش سهم منطقه ستونی در انجماد و ناهمسانگردی خواص مکانیکی در محصول نوردی را می‌شود. در مقابل، فوق‌گداز بیش از حد، موجب کاهش گرادیان حرارتی و در نهایت جدایش عنصری، تجمع آخال‌های چند عنصری در ناحیه هم‌محور میشود که در فرآیند نورد به طور کامل از بین نمی‌رود و موجب شکست نمونه میلگرد در آزمون خمش می‌گردد. در فوق‌گداز میانی، توازن بهینه‌ای میان رشد دانه‌های ستونی و هم‌محور برقرار شده و ساختاری همگن، تولیدگردید که بهترین عملکرد مکانیکی را از خود نشان داد.

کلمات کلیدی: ریخته‌گری پیوسته، نورد، فوق‌گداز

## مقدمه

در فرآیند ریخته‌گری پیوسته، مذاب فولادی پس از پالایش در کوره، از طریق تاندیش به قالب منتقل می‌شود و در تماس با دیواره خنک‌شونده، پوسته اولیه جامد شکل می‌گیرد. نرخ رشد این پوسته و توزیع گرادیان دمایی در راستای ضخامت قالب، تابعی از دمای فوق‌گداز<sup>۱</sup> و شرایط جریان مذاب است [۱]. کنترل دقیق فوق‌گداز در این مرحله نه تنها از بروز ناپایداری‌های حرارتی و شکست پوسته جلوگیری می‌کند، بلکه تعیین‌کننده اندازه دانه‌ها و سهم ناحیه ستونی و هم‌محور در انجماد است [۲].

دمای فوق‌گداز، به‌عنوان اختلاف میان دمای واقعی مذاب و دمای تعادلی انجماد، پارامتری کلیدی در تعیین نرخ رشد دندریت‌ها، سهم نواحی انجمادی، گیر افتادن آخال به‌شمار می‌رود [۳]. با افزایش فوق‌گداز، گرادیان حرارتی درون مذاب از پوسته سرد شده تا مرکز شمش کاهش می‌یابد. این کاهش گرادیان دمایی، پایداری جبهه انجماد دندریتی را مختل کرده و دامنه ناحیه زیرسردی ترکیبی را در جلوی جبهه انجماد گسترش می‌دهد. در چنین شرایطی، جوانه‌زنی خودبه‌خودی دانه‌های هم‌محور در حجم مذاب تقویت شده و این دانه‌های تازه‌شکل‌یافته، با ایجاد یک سد میکروسکوپی، رشد دانه‌های ستونی را پیش از رسیدن به مرکز شمش متوقف می‌سازند. در نتیجه، سهم ناحیه هم‌محور مرکزی افزایش می‌یابد [۴،۷].

پس از انجماد، شمش فولادی در دمای بالا وارد فرآیند نورد گرم می‌شود تا با کاهش ضخامت، به محصولات طولیل نظیر میلگرد تبدیل گردد. در این مرحله، ساختار آستنیتی اولیه، بسته به نرخ تغییر شکل، دمای نورد و اندازه اولیه دانه، دچار تبلور مجدد دینامیکی و رشد دانه می‌شود [۸]. وجود جدایش‌های شیمیایی یا ناخالصی‌های غیرفلزی در ساختار اولیه شمش می‌تواند مانع از یکنواختی جریان پلاستیک شده و موجب ناهمگنی در ریزساختار نهایی گردد [۹،۱۰].

اگرچه در طول نورد گرم، بسیاری از عیوب سطحی همچون حفره‌های کم‌عمق یا ترک‌های جزئی تا حدی ترمیم می‌شوند، اما عیوب ناشی از فوق‌گداز بالا نظیر آخال‌ها، جدایش مرکزی و ناهمسانگردی سهم نواحی انجمادی به‌صورت کامل از بین نمی‌روند [۱۱،۱۲]. مطالعات نشان داده‌اند که کنترل دقیق دمای فوق‌گداز در مرحله ریخته‌گری، از منظر پایداری حرارتی، رشد ستونی و یکنواختی ترکیب شیمیایی، تأثیری بسزا بر کیفیت مکانیکی محصول نوردی نهایی مانند میلگرد دارد [۱۳،۱۴].

## روش پژوهش

در این پژوهش، به‌منظور بررسی تأثیر دمای فوق‌گداز مذاب فولاد بر ریزساختار و خواص مکانیکی محصول نوردی (میلگرد آجدار)، چهار ذوب صنعتی با سطوح مختلف فوق‌گداز طراحی و تولید گردید. عملیات ذوب در کوره القایی انجام شد و پس از پالایش سرباره و تنظیم ترکیب شیمیایی، مذاب به واحد ریخته‌گری پیوسته انتقال یافت. در طول ریخته‌گری، دمای فوق‌گداز مذاب در ناحیه منیسک قالب توسط پیرومتر اپتیکی ثبت شد و مقادیر به‌دست‌آمده به‌عنوان مبنای چهار سطح مختلف (مطابق جدول ۱) مورد استفاده قرار گرفت. پس از انجماد کامل، شمش‌های فولادی با مقطع  $150 \times 150$  میلی‌متر تهیه و از نواحی مختلف مقطع (سطحی، میانی و مرکزی) نمونه‌برداری به‌منظور انجام آزمون‌های متالوگرافی صورت گرفت. آزمون‌های کوانتومتر و مشاهدات ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ نوری انجام شد. در ادامه، شمش‌های حاصل از هر ذوب تحت شرایط حرارتی و مکانیکی یکسان، پس از پیش‌گرم در محدوده دمایی  $1150-1200^\circ\text{C}$ ، در خط نورد گرم به میلگرد آجدار با قطر نهایی ۱۰ میلی‌متر تبدیل شدند. نمونه‌هایی از میلگردهای تولیدی جهت انجام آزمون‌های مکانیکی شامل کشش و خمش مطابق استانداردهای ASTM E8 و ASTM A615 برداشت شد. همچنین برای بررسی تحول ریزساختار در طی فرآیند نورد، از مقاطع عرضی میلگردها متالوگرافی صورت گرفت.

جدول (۱) شرایط و پارامترهای فرآیند ریخته‌گری پیوسته شمش فولادی

شماره ذوب	دمای تاندیش ( $^\circ\text{C}$ )	دمای فوق‌گداز ( $^\circ\text{C}$ )	سرعت ریخته‌گری (m/min)
S1	1510	+10	1.8
S2	1530	+30	1.8
S3	1560	+60	1.8

## بحث و نتایج

1 - superheat

## آنالیز شیمیایی

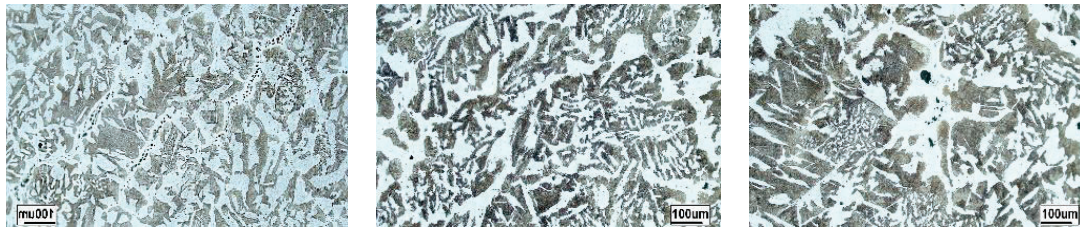
در جدول (۲) نتایج آزمون کوانتومتر نمونه‌ها ارائه شده است. طبق جدول نتایج، در نمونه‌های S1 و S2 تفاوت معناداری در ترکیب شیمیایی بین نواحی سطحی، میانی و مرکزی مشاهده نشده است. این نشان‌دهنده یکنواختی مناسب فرایند ریخته‌گری و نرخ سرد شدن در این نمونه‌ها است. اما در نمونه S3، اختلاف قابل توجهی در درصد کربن و سایر عناصر آلیاژی به ویژه در ناحیه میانی نسبت به نواحی سطحی و مرکزی دیده می‌شود. این پدیده ناشی از جدایش عنصری مرکزی می‌باشد که در ریخته‌گری پیوسته شمش‌ها در صورت انتخاب نامناسب پارامتر به خصوص فوق‌گداز اتفاق می‌افتد.

جدول (۲) نتایج آزمون کوانتومتری نمونه شمش‌ها

نمونه		C%	Si%	Mn%	S%	P%	Mo%	Cr%	Cu%
S1	S1-S	0.310	0.187	0.561	0.020	0.020	0.015	0.069	0.064
	S1-M	0.303	0.177	0.546	0.022	0.015	0.001	0.068	0.065
	S1-C	0.308	0.186	0.568	0.025	0.19	0.013	0.066	0.062
S2	S3-S	0.281	0.159	0.542	0.011	0.013	0.001	0.003	0.017
	S3-M	0.289	0.156	0.531	0.012	0.015	0.000	0.003	0.017
	S3-C	0.290	0.163	0.547	0.014	0.016	0.004	0.002	0.016
S3	S4-S	0.289	0.152	0.591	0.033	0.036	0.019	0.086	0.082
	S4-M	0.232	0.146	0.545	0.019	0.022	0.017	0.081	0.075
	S4-C	0.284	0.166	0.586	0.032	0.028	0.017	0.086	0.006

## نتایج متالوگرافی

بررسی‌های متالوگرافی جهت بررسی آخال‌ها روی نمونه‌ها نشان داد که در تمامی نمونه‌ها حضور آخال‌های غیر فلزی تأیید شده است، ولی، شدت و نوع آخال‌ها بسته به ناحیه برداشت و کیفیت انجماد متفاوت بود. در نمونه S1 آخال در بین دانه‌های ستونی و در قسمت دانه‌های هم‌محور، در نمونه S2 آخال با ابعاد ریز و تعداد کم و در نمونه شماره S3، تجمع غیرطبیعی آخال‌های درشت و کشیده در ناحیه مرکزی مشاهده شد که نشان‌دهنده شرایط بحرانی‌تر انجماد و جدایش عنصری در مرکز شمش باشند. در شکل‌های (۱) تصاویر متالوگرافی از ناحیه میانی نمونه‌ها نشان داده شده است طبق تصویر در نمونه شماره S3-C نسبت به نمونه‌های دیگر بیشترین آخال قابل رویت می‌باشد و تجمع آخال به صورت رشته‌ای می‌باشد.



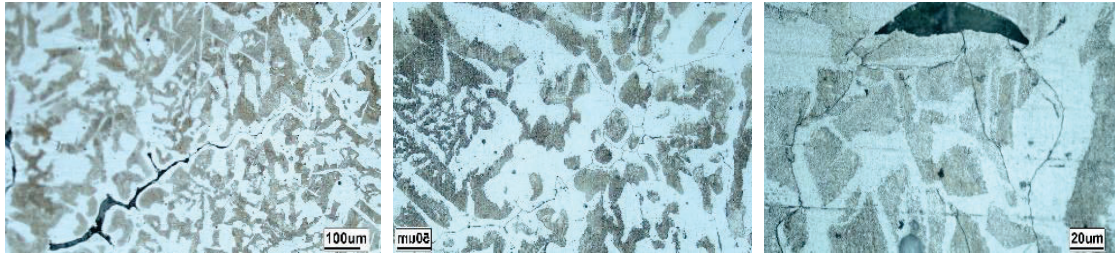
S3-C

S2-C

S1-C

شکل (۱) حضور آخال در ناحیه مرکزی (قسمت دانه‌های هم‌محور) نمونه شمش‌ها

طبق تصاویر متالوگرافی شکل (۲) در نمونه‌های شماره S1 و S3 ترک‌های انجمادی و حفره‌های انقباضی به‌وضوح در ناحیه مرکزی مقطع مشاهده شدند. در سایر نمونه‌ها، ترک‌های انجمادی مشاهده نشد، اما حفره‌های انقباضی با ابعاد و توزیع اندازه‌های متفاوت در تمامی نمونه‌ها ظاهر شدند که این عیب ناشی از انقباض حجمی فلز در مراحل سرد شدن است. قابل ذکر است که نمونه S2 کمترین میزان و حجم این حفره‌ها را دارا بوده و به تبع آن از ساختار متراکم‌تر، یکپارچگی میکروساختاری بهتر و کیفیت بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار است.



S3-C

S2-C

S1-C

شکل (۲) ایجاد ترک انجمادی در ناحیه مرکزی (قسمت دانه های هم محور) نمونه شمش ها

تحلیل داده‌های جدول (۳) نشان می‌دهد که شمش‌های فولادی در فرآیند ریخته‌گری پیوسته به‌طور طبیعی دارای سه ناحیه ساختاری متمایز، ناحیه تبریدی سطحی، ناحیه ستونی میانی و ناحیه هم‌محور مرکزی هستند. ضخامت و درصد حجمی هر ناحیه، بازتاب‌دهنده تعامل پیچیده بین گرادیان حرارتی شعاعی، نرخ انجماد و دمای فوق‌گداز مذاب است. افزایش فوق‌گداز موجب کاهش گرادیان حرارتی و کاهش سهم ناحیه ستونی می‌شود، در حالی که رشد ناحیه هم‌محور مرکزی تشویق می‌گردد؛ این تغییرات مستقیماً بر ریزساختار محصول نوردی گرم تأثیرگذار بوده و منجر به کاهش ناهمسانگردی مکانیکی میلگردها و افزایش بیش از حد آن موجب جدایش عنصری و تجمع آخال‌ها در منطقه هم‌محور می‌شود. برعکس، کاهش دمای فوق‌گداز، گرادیان حرارتی را افزایش داده و رشد دانه‌های ستونی را تقویت می‌کند، که دانه‌های بلند و جهت‌دار در ناحیه میانی شمش شکل می‌گیرند و ناهمسانگردی ریزساختاری بیشتری ایجاد می‌کنند. به این ترتیب، تنظیم دقیق دمای فوق‌گداز و سرعت ریخته‌گری ابزار مؤثری برای کنترل توزیع سه ناحیه ساختاری و بهینه‌سازی ریزساختار میلگرد نوردی گرم است، زیرا ترکیب مناسب نواحی ستونی و هم‌محور تعیین‌کننده مقاومت در برابر شکست، رفتار خمش و سایر خواص مکانیکی محصول نهایی می‌باشد و پایه‌ای علمی برای پیش‌بینی کیفیت عملکرد میلگرد فراهم می‌آورد.

جدول (۳) سهم بندی نواحی مختلف نمونه شمش ها

نمونه	ناحیه تبریدی			ناحیه ستونی			ناحیه مرکزی		
	ضخامت (mm)	مساحت (mm <sup>2</sup> )	درصد %	ضخامت (mm)	مساحت (mm <sup>2</sup> )	درصد %	ضخامت (mm)	مساحت (mm <sup>2</sup> )	درصد %
S1	4.2	2449.4	10.88	43.5	17069.2	75.85	27.7	2981.6	13.25
S2	2.8	1648.64	4.32	28.6	13247.5	58.8	43.6	7603.8	33.79
S4	2.6	1532.96	6.81	24.7	11904.2	52.9	48.2	9063.04	40.28

تحلیل تصاویر متالوگرافی ناحیه ستونی شمش‌های فولادی نشان داد که دمای فوق‌گداز مذاب نقش تعیین‌کننده‌ای در شکل‌گیری ریزساختار و جهت‌گیری دانه‌ها دارد. افزایش فوق‌گداز موجب کاهش گرادیان حرارتی شعاعی از پوسته تا مرکز شمش می‌شود و سهم دانه‌های ستونی محدود گردیده، به‌طوری که نسبت طول به عرض دانه‌ها کاهش یافته و دانه‌ها کوتاه‌تر و با جهت‌گیری ضعیف‌تر ظاهر می‌شوند؛ این وضعیت با کاهش ناهمسانگردی مکانیکی در میلگرد نورد شده همراه است. در مقابل، کاهش دمای فوق‌گداز گرادیان حرارتی را افزایش داده و رشد دانه‌های ستونی بلندتر و کشیده‌تر را تسهیل می‌کند، به طوری که نسبت طول به عرض دانه‌ها بالا رفته و ناهمسانگردی مکانیکی بیشتری در محصول نهایی ایجاد می‌شود. این رابطه نشان می‌دهد که نسبت طول به عرض دانه‌های ستونی می‌تواند شاخصی کمی و علمی برای ارزیابی اثر دمای فوق‌گداز بر ریزساختار و رفتار مکانیکی میلگرد نوردی باشد و داده‌های جدول (۴) پایه‌ای معتبر برای پیش‌بینی خواص مکانیکی و بهینه‌سازی فرآیندهای ریخته‌گری و نورد فراهم می‌آورد.

جدول (۴) مقدار میانگین طول به عرض دانه های ستونی نمونه شمش ها

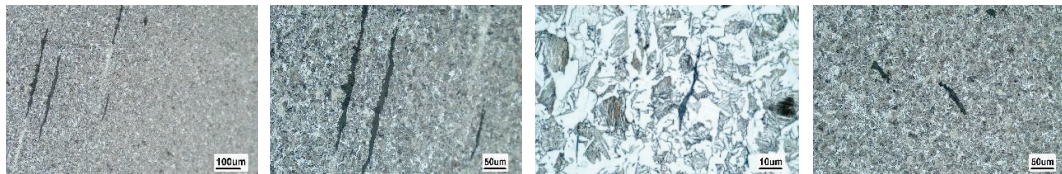
نمونه شمش	تعداد	میانگین طول (μm)	میانگین عرض (μm)	Aspect Ratio (L/W)	STDEV.S	حداقل Aspect Ratio	حداکثر Aspect Ratio
S1-M	63	334.1	17.48	21.59	1.7	9.97	35.68
S2-M	55	87.5	8.61	10.12	1.4	8.57	15.39
S3-M	67	136.8	16.23	8.42	2.6	6.54	16.4

در ادامه مسیر پژوهش، ارزیابی خواص مکانیکی میلگردهای حاصل از شمش‌های مورد مطالعه صورت گرفت تا ارتباط نظام‌مند میان ویژگی‌های ریزساختاری و رفتار مکانیکی محصول نهایی تبیین گردد. در این راستا، آزمون کشش به‌منزله سنجش ظرفیت باربری و مقاومت استاتیکی، و آزمون خمش به‌عنوان شاخصی برای بررسی شکل‌پذیری و پایداری در برابر تمرکز تنش‌های موضعی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل حاکی از آن بود که تغییرات مشاهده‌شده در ساختارهای انجمادی از جمله میزان و پراکندگی آخال‌ها، شدت ترک‌های انجمادی و درصد جهت‌گیری رشد دانه‌های ستونی، تأثیری مستقیم و تعیین‌کننده بر رفتار مکانیکی داشتند. بدین‌گونه که نمونه‌هایی با سهم بالاتر از ناحیه ستونی و نسبت Aspect Ratio بیشتر، به دلیل ناهمسانگردی بافتی و تمرکز تنش در امتداد مرزهای دانه، مستعد گسیختگی زود هنگام در آزمون خمش و افت چقرمگی در کشش بودند؛ در حالی که شمش‌هایی با توزیع یکنواخت آخال‌ها و سهم بیشتر از ناحیه هم‌محور، پاسخ مکانیکی پایدارتر، انعطاف‌پذیری بالاتر از خود نشان دادند. در جدول (۵) خلاصه نتایج آزمون کشش و وضعیت خمش نمونه میلگرها ارائه شده است.

جدول (۵) خلاصه نتایج آزمون کشش و خمش نمونه میلگرد های تولید شده از نمونه شمش ها

نمونه	تعداد	استحکام تسلیم MPa	استحکام نهایی MPa	نسبت	الانگیشن %	آزمون خمش
S1	10	423	619	1.46	17	(2) Fail
S2	10	386	559	1.44	30	ok
S3	10	331	511	1.57	25	(4) Fail

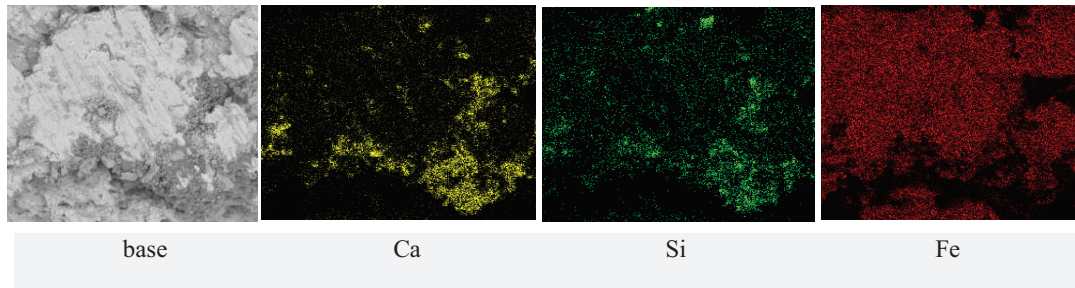
تحلیل متالوگرافی میلگردهای حاصل از نمونه‌ها S3 شکل (۳) نشان داد که تشکیل آخال‌ها به‌شدت تحت تأثیر پارامترهای فرآیند، به‌ویژه دمای فوق‌گداز مذاب، قرار دارد. افزایش بیش از حد دمای فوق‌گداز موجب کاهش گرادیان حرارتی و رشد نامتوازن دانه‌ها گردیده و در نتیجه جدایش عنصری در شمش رخ داد، به‌گونه‌ای که جدایش موجب تولید آخال‌ها در مراکز ترجیحی شده است. این آخال‌ها در طی فرآیند پیش‌گرم و نورد حذف نشدند و در زمینه میلگرد پراکنده باقی ماندند، اما تحت تأثیر جهت نورد، کشیده شده و در راستای طول میلگرد مستقر شدند. چنین آخال‌های کشیده با ایجاد ناپیوستگی‌های خطی شکل، مکان‌های تمرکز تنش بالقوه‌ای ایجاد می‌کنند که به‌ویژه در شرایط بارگذاری خمشی مسیر رشد ترجیحی ترک را فراهم می‌سازند و در نهایت موجب کاهش استحکام خمشی و افزایش حساسیت به شکست میلگرد نوردی گرم می‌شوند.



S3-C

شکل (۳) حضور آخال در سطح مقطع میلگرد تولید شده از نمونه شمش S3

تحلیل سطح شکست میلگردهای سایز ۱۰ تولید شده از نمونه شمش S3 شکل (۴) با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که ریزساختار حاوی آخال‌هایی با ترکیبات پیچیده شامل کلسیم، سیلیسیم، منگنز و گوگرد است. این آخال‌ها عمدتاً ناشی از جدایش عنصری در طول انجماد شمش هستند که در اثر عدم کنترل دمای فوق‌گداز مذاب و کاهش گرادیان حرارتی شعاعی تشدید شده است، به‌گونه‌ای که عناصر سنگین‌تر تمایل به تجمع در ناحیه هم‌محور مرکزی دارند. در فرآیند پیش‌گرم و نورد، این آخال‌ها به‌طور کامل از بین نرفته و تحت اثر جهت نورد، کشیده شده و در راستای طول میلگرد پراکنده شدند. حضور این آخال‌های کشیده و خطی در سطح شکست، نشان‌دهنده مکان‌های تمرکز تنش بالقوه و مسیر رشد ترجیحی ترک در حین بارگذاری خمشی است و توضیح‌دهنده افت استحکام خمشی و شکست میلگرد می‌باشد.



شکل (۴) تصاویر Map Scanning Sem از نمونه شمش S3

### نتیجه‌گیری

بررسی‌های ریزساختاری و مکانیکی نشان داد که فوق‌گداز، پارامتری بنیادی در تعیین مسیر تحول انجماد و یکنواختی میکروساختار شمش‌های ریخته‌گری است. فوق‌گدازهای بسیار پایین با تقویت گرادیان حرارتی، رشد دندریته‌های ستونی را تشدید کرده و ناهمسانگردی ساختاری مؤثری ایجاد می‌کنند که در مرحله نورد، به تضعیف مقاومت خمشی می‌انجامد. در مقابل، فوق‌گدازهای بالا با کاهش گرادیان مرکز و افزایش زمان حضور مذاب، زمینه‌ساز جدایش عنصری، تشکیل آخال‌های چندجزئی و تمرکز تنش در محصولات نوردی می‌شوند. مطلوب‌ترین رفتار مکانیکی و همگن‌ترین ساختار زمانی حاصل شد که فوق‌گداز در محدوده میانی کنترل گردید و توازن میان نواحی ستونی و هم‌محور برقرار شد.



## مراجع

1. Yu, C., Zhang, L., Thomas, B. G. "Continuous Casting of Steel", University of Illinois Urbana-Champaign, Chapter 15, 2003.
2. Hughes-Narborough, P., White, P., Humphrey, G., "Dynamic superheat determination in a continuous casting machine — process, practice and benefits" ,La Metallurgic Italian, Apr 2022.
3. Maurya, A., Jha, P. K., "Effect of Casting Speed and Superheat Temperature on Temperature Distribution for the Billet Surface in the Continuous Casting Process," Metal Conference, 2019.
4. Zhang, L., Thomas, B. G., "Inclusions in Continuous Casting of Steel," University of Illinois Urbana-Champaign, 2003.
5. Dongmei Guo , Zi Bing Hou , "Influence of Superheat on Macro segregation in Continuously Cast Steel Billets" ISIJ International, Vol. 61, No. 3, 2021.
6. Åström, A., "Macro Segregation in Continuous Cast HSLA Steels," DIVA portal report, 2018.
7. A. Gastón, G. Sánchez Sarmiento "Temperature Prediction Model for Controlling Casting Superheat," ISIJ International, Vol. 44, No. 9, 1989.
8. P. Drozd, "The Influence of the Superheat Temperature on the Slab Structure in the Continuous Steel Casting Process," ResearchGate, 2024.
9. Meng, Y., et al., "The Influence of the Hot-Rolling Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of 21%Cr FSS," Metals, 2024.
10. Harding, R. A., "Temperature and structural changes during hot rolling" , University of York, 1977.
11. Koschnick, S., et al., "Effect of As-Cast Structure and Macro segregation on Hot-Rolled Properties," Metallurgical & Materials Transactions A, 2021.
12. Lingyun Lan., "Influence of Process Conditions and Pore Morphology on the Closure Rate of Pores in Hot Rolling of Steel" arXiv:2005.08019, 2020.
13. Seong-Ho Ha, Shae-Kwang Kim "The Influence of the Superheat Temperature on the Slab Structure" Arch. Metall. Mater., Vol. 64 (2019) 4.
14. Yong Wang, Jiangxi Song, Nailong Cheng "Reduce the superheat of molten steel by 10-50 °C! Introduction of a new type of multi-graphite-electrode tundish plasma heating system," LMM Group, 2019.

## بررسی مروری اثر ساختارهای هسته-پوسته در بهبود خواص ضدسایش پوشش‌های

### کامپوزیتی لحیم‌کاری نفوذی

مهديه پوراقبالی<sup>۱</sup>، سهراب سنجابی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>- دانشجوی دکتری نانوفناوری دانشگاه تربیت مدرس

<sup>۲</sup>- دانشیار گروه گروه نانوفناوری دانشگاه تربیت مدرس

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: sanjab@modares.ac.ir

#### چکیده

در این مطالعه، کارایی ساختارهای هسته-پوسته برای تولید پوشش‌های کامپوزیتی زمینه‌فلزی تقویت‌شده با ذرات سرامیکی به روش لحیم‌کاری نفوذی بررسی شده است. هدف اصلی، بهبود ترشوندگی، افزایش استحکام اتصال تقویت‌کننده-زمینه، جلوگیری از رشد غیرعادی دانه‌های کاربیدی و ارتقای مقاومت سایشی پوشش‌ها بود. نتایج نشان داد که با کارگیری ذرات هسته-پوسته‌ای نظیر WC@NiP، WC@Cu، WC@Co-P و WC@Cu/Co-P موجب نفوذ یکنواخت‌تر مذاب، کاهش تخلخل، ایجاد پیوند متالورژیکی قوی و جلوگیری از رشد تقویت‌کننده‌های کاربیدی می‌شود. این ساختارها سبب افزایش چشمگیر سختی پوشش تا حدود ۱۵۹۰ ویکرز، کاهش ضریب اصطکاک تا ۴۵٪ و کاهش نرخ سایش زمینه NiCrBSi تا ۵۲٪ شدند. بنابراین بهره‌گیری از پوسته‌های فلزی نازک راهکاری مؤثر برای ساخت و بهبود خواص پوشش‌های کامپوزیتی متراکم، پایدار و مقاوم در برابر سایش به روش لحیم‌کاری نفوذی است.

**کلمات کلیدی:** پوشش کامپوزیتی، لحیم‌کاری نفوذی، مقاومت به سایش، هسته-پوسته.

#### ۱- مقدمه

در سامانه‌های صنعتی، تخریب قطعات اغلب از سطح آغاز می‌شود و عوامل مکانیکی، حرارتی، شیمیایی و اصطکاکی نقش مهمی در کاهش کارایی و عمر مفید آن‌ها دارند. این تخریب که می‌تواند منجر به خستگی، شکست، سایش و خوردگی شود، سبب شده است که مهندسی سطح به‌عنوان بخشی حیاتی در طراحی و نگهداری قطعات صنعتی مطرح گردد (۱-۳). استفاده از فناوری‌های نوین سطح، از جمله پوشش‌دهی، می‌تواند با افزایش مقاومت به سایش، خوردگی و دما، عمر قطعات را به‌طور چشمگیری افزایش دهد. در این میان، پوشش‌های کامپوزیتی توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند؛ زیرا ترکیب فازهای سخت سرامیکی در زمینه فلزی می‌تواند استحکام و دوام قطعات را در شرایط عملیاتی سخت بهبود دهد (۴، ۶-۸).

کامپوزیت‌های زمینه فلزی (MMCs) به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب و مقاومت عالی به سایش، جایگزین مناسبی برای بسیاری از فلزات در صنایع خودرو، هوافضا و الکترونیک به شمار می‌روند (۷). این پوشش‌ها به‌ویژه در اجزایی نظیر پیستون‌ها که تحت بار و دمای بالا کار می‌کنند، عملکرد مطلوبی نشان داده‌اند. با این حال، روش‌های رایج رسوب‌دهی پوشش‌های ضخیم مانند پاشش حرارتی، روکش لیزری و جوشکاری حرارتی با چالش‌هایی همچون تخلخل بالا، انحلال بستر، اعوجاج قطعه و تنش پسماند همراه‌اند و نیاز به یافتن روش‌های کارآمدتر را برجسته می‌سازند (۸، ۹).

در سال‌های اخیر، لحیم‌کاری نفوذی<sup>۱</sup> به‌عنوان روشی کارآمد برای ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی ضخیم و با کیفیت مطرح شده است، زیرا امکان تشکیل پیوند متالورژیکی قوی، کنترل دقیق ضخامت، و پوشش‌دهی سطوح با هندسه پیچیده را فراهم می‌کند (۱۰-۱۲). از دیگر مزیت‌های این روش می‌توان به کاهش انحلال زیرلایه، حداقل اعوجاج و ایجاد خواص مکانیکی مناسب

<sup>1</sup> Infiltration Brazing

تحت شرایط بارگذاری شدید اشاره کرد. با وجود این مزایا، چالش‌هایی نظیر ترشوندگی ضعیف سرامیک‌ها توسط فلز مذاب و رشد دانه‌های کاربیدها طی فرآیند زینتر می‌تواند عملکرد نهایی پوشش را کاهش دهد (۱۲-۱۴).

برای رفع این مشکلات، ایجاد پوسته فلزی روی ذرات سرامیکی به‌عنوان راهکاری موثر مطرح شده است. روش آبکاری الکترولس (Electroless plating)، امکان تولید پوسته‌هایی با ترکیب یکنواخت و ضخامت کنترل‌شده را فراهم می‌سازد. این پوسته‌ها علاوه بر بهبود ترشوندگی و تسهیل نفوذ مذاب به ساختار متخلخل، از رشد غیرعادی دانه‌های کاربیدی نیز جلوگیری کرده و در نهایت کیفیت و دوام پوشش کامپوزیتی را افزایش می‌دهند (۱۲).

## ۲- لحیم‌کاری نفوذی

لحیم‌کاری اغلب در ایجاد اتصالات مورد استفاده قرار گرفته است اما در موارد اخیر برای پوشش‌دهی نیز از آن استفاده شده است. این فرایند به دلیل توانایی ایجاد پیوند متالورژیکی قوی، امکان کار تحت شرایط شدید حرارتی، مکانیکی و شیمیایی را فراهم می‌کند و برخلاف بسیاری از فرآیندهای جوشکاری، قابلیت اتصال مواد ناهمجنس را نیز دارد (۱۴).

در میان روش‌های مختلف لحیم‌کاری برای پوشش‌دهی، روش خلأ بیشترین کاربرد را داشته و به‌ویژه در ساخت پوشش‌های نانو کامپوزیتی اهمیت یافته است (۱۳). در این پوشش‌ها، فاز تقویت‌کننده سخت و متخلخل مانند TiC یا WC همراه با زمینه‌ای فلزی همچون Ni یا Co به کار می‌رود، به‌گونه‌ای که مذاب آلیاژ زمینه بتولند با نیروی موینگی بدون اعمال فشار به درون ساختار متخلخل نفوذ کند (۹). یکی از ویژگی‌های مطلوب روش لحیم‌کاری نفوذی، توانایی آن در ایجاد پوشش‌هایی است که نه تنها ضخیم هستند، بلکه به صورت متراکم<sup>۲</sup> نیز شکل می‌گیرند؛ ویژگی‌ای که موجب افزایش دوام و بهبود رفتار سایشی آن‌ها می‌شود (۱۵).

این پوشش‌های کامپوزیتی را می‌توان از سه روش اصلی شامل پارچه‌ی کامپوزیتی، دوغاب و سوسپانسیون اعمال کرد؛ در روش دوغاب، ابتدا لایه‌ی حاوی ذرات تقویت‌کننده و سپس لایه‌ی آلیاژ زمینه به‌صورت ساده و کم‌هزینه (در ترکیب با چسب پلیمری) روی سطح قرار می‌گیرد، در حالی که در روش سوسپانسیون، مخلوطی از فلز پرکننده، ذرات تقویت‌کننده و چسب پلیمری به‌صورت اسپری اعمال شده و پوششی با ضخامت ۰.۰۵ تا ۰.۳ میلی‌متر ایجاد می‌شود. روش پارچه‌ی کامپوزیتی نیز به دلیل انعطاف‌پذیری بالا امکان هم‌تراز شدن با سطوح منحنی و پوشش‌دهی اشکال پیچیده را فراهم می‌کند؛ این پارچه‌ها در شرکت Kennametal با ضخامت ۰.۵ تا ۳ میلی‌متر تولید شده و استفاده از دو نوع پارچه‌ی حاوی ذرات تقویت‌کننده و آلیاژ زمینه، دقت هندسی و ترکیبی پوشش را افزایش داده و منجر به ایجاد پوشش‌هایی با کارایی و خواص ممتاز می‌شود (۱۴، ۱۶، ۱۷).

به طور کلی طبق شکل ۱ الف، لایه‌هایی منعطف ابتدا شامل ذرات تقویت‌کننده (به اضافه حلال و چسب پلیمری) و سپس لایه آلیاژ زمینه (در ترکیب با حلال و چسب پلیمری) روی بستر قرار می‌گیرند و سپس در کوره خلأ تحت سیکل حرارتی مناسب تثبیت می‌شوند. این روش امکان پوشش‌دهی سطوح منحنی و کنترل دقیق ضخامت را فراهم می‌کند (۱۴، ۱۶، ۱۷).

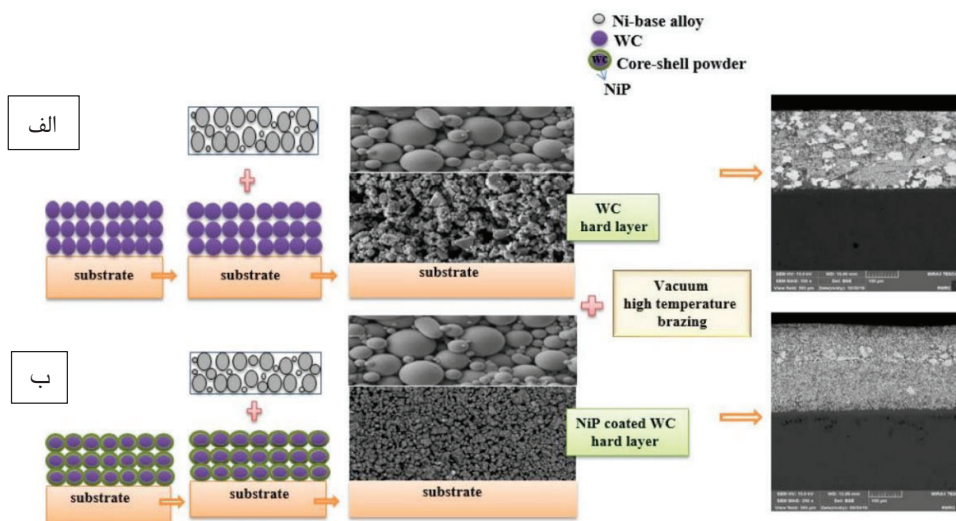
پس از اعمال لایه‌ها، قطعه در کوره خلأ تحت سیکل حرارتی مشخص مطابق شکل ۲ قرار می‌گیرد. در نخستین مرحله توقف دمایی، چسب پلیمری تبخیر می‌شود و ساختار متخلخلی بر جای می‌گذارد. سپس با افزایش دما، مذاب آلیاژ زمینه در فضای خالی نفوذ کرده و علاوه بر اتصال ذرات تقویت‌کننده، پیوند متالورژیکی بین پوشش و بستر را ایجاد می‌کند. توقف دمایی دوم امکان نفوذ کامل و تشکیل پیوند قوی در دو فصل مشترک تقویت‌کننده-زمینه و پوشش-بستر را فراهم می‌سازد، بدون آنکه

<sup>2</sup> densely packed

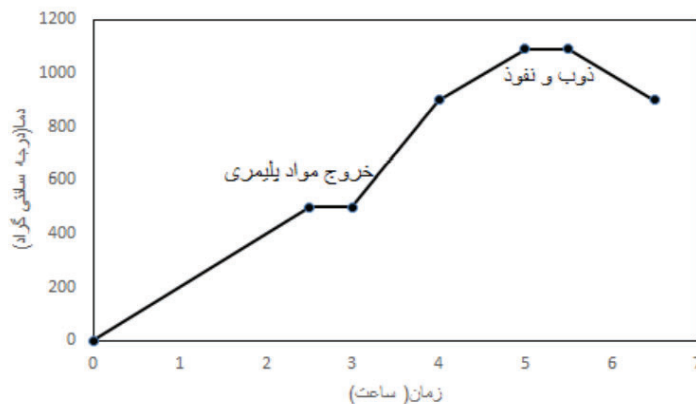
دمای فرآیند به حدی برسد که موجب ذوب یا اعوجاج زیرلایه شود (۹,۱۸). این فرایند کاملاً بدون فشار بوده و نفوذ مذاب تنها به ترشوندگی و اثر موبینگ وابسته است (۱۷).

از چالش‌های مهم در این روش، عدم ترشوندگی کافی ذرات سرامیکی و ایجاد حفرات ناشی از نفوذ ناکامل مذاب است. برای رفع این مشکل، استفاده از ذرات هسته-پوسته مانند WC@NiP پیشنهاد شده است که طبق شکل ۱ ب، در آن به طور مثال پوسته فلزی NiP ترشوندگی و سرعت نفوذ مذاب را افزایش داده و ساختار نهایی را همگن‌تر می‌کند (۹). نتیجه این فرآیند، ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی با چگالی بالا، عدم وجود ترک، استحکام باند ممتاز (بیش از 70000 psi، مقاومت به سایش بسیار بالا و عملکرد پایدار در دماهای تا ۱۸۵۰ F° است (۱۹).

مطالعات دو دهه اخیر نشان می‌دهد که زمینه‌هایی مانند نیکل، آهن و مس و فازهای تقویت‌کننده کاربردی بیشترین کارایی را در این نوع پوشش‌ها داشته و حتی آلیاژهای آلومینیومی نیز در اتصالات لحیم نفوذی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۱۳).



شکل ۱- نمایش شماتیک مراحل سنتز برای پوشش لحیم کاری نفوذی با ذرات الف) WC ب) WC@NiP (۹).



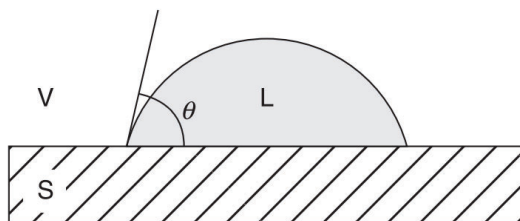
شکل ۲- نمودار دما بر حسب زمان (سیکل حرارتی) برای ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی در کوره‌ی خلاء (۱۸).

استفاده از لحیم‌کاری برای ایجاد پوشش‌های نفوذی رویکردی نوین است و تاکنون تحقیقات محدودی درباره آن انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که کامپوزیت‌های تولیدشده با این روش برخلاف نمونه‌های مرسوم دچار دوبخشی شدن نمی‌شوند و از همگنی مطلوبی در سراسر ساختار برخوردارند. این پوشش‌ها می‌توانند شامل درصد بالایی از فاز تقویت‌کننده بوده و در ضخامت‌های نسبتاً زیاد نیز بدون ایجاد ترک تشکیل شوند، ضمن آن‌که پیوند مناسبی بین بستر، زمینه و فاز تقویت‌کننده برقرار می‌گردد. همچنین این روش محدودیتی در شکل قطعه نداشته و معمولاً نیاز به عملیات ماشین‌کاری نهایی را برطرف می‌کند (۲۰، ۱۸).

در رفتار سایشی پوشش‌های لحیم‌نفوذی، عواملی مانند اندازه و کسر حجمی ذرات، توزیع آن‌ها و استحکام چسبندگی بین فاز تقویت‌کننده و زمینه بسیار تأثیرگذارند؛ با این حال به دلیل چقرمگی کم و نبود فاز شکل‌پذیر، این پوشش‌ها نسبت به آغاز و رشد ترک حساس‌تر هستند (۹).

در فرآیند لحیم‌نفوذی، ترشوندگی مهم‌ترین معیار تشکیل اتصال است و با زاویه تماس که در شکل ۳ نشان داده شده، تعریف می‌شود. ترشوندگی مناسب زمانی حاصل می‌شود که زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه باشد. رابطه‌ی ترمودینامیکی آن نیز توسط معادله (۱) توصیف می‌شود (۱۴).

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1)$$



شکل ۳- شماتیک تعریف زاویه تماس  $\theta$  در سیستم جامد (S)/مایع (L)/بخار (V) (۱۴).

انتخاب آلیاژ باید به گونه‌ای انجام شود که ضمن ترشوندگی مناسب نسبت به زمینه، حلالیت کمی در ذرات تقویت‌کننده داشته باشد (۱۷). مشکل اصلی در این روش، ترشوندگی ضعیف ذرات سخت است که با ایجاد پوشش فلزی روی آن‌ها و

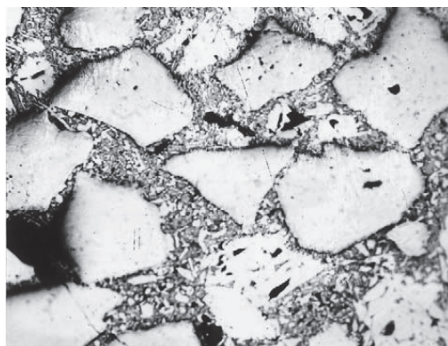
تشکیل ساختار هسته-پوسته، معمولاً با نیکل یا مس، بهبود می‌یابد. این پوشش با افزایش انرژی سطحی  $\gamma_{sv}$ ، ترشوندگی و در نتیجه پیوند متالورژیکی را ارتقا می‌دهد (۱۴،۲۰،۲۱). همچنین باید دقت داشت که وجود آلودگی روی ذرات می‌تولند باعث کاهش ترشوندگی شود (۱۴،۲۰).

دما و زمان نیز نقش مهمی در کیفیت اتصال دارند. حرارت‌دهی باید به‌صورت آهسته انجام شود تا از ایجاد تاول ناشی از تجزیه چسب جلوگیری شود. پس از تبخیر کامل چسب (معمولاً چسب پلیمری PVB)، زمان کافی برای نفوذ مذاب به حفرات متخلخل ضروری است. افزایش کنترل‌شده‌ی این دو پارامتر سبب بهبود پیوند بین زمینه و فاز تقویت‌کننده و همچنین افزایش استحکام اتصال پوشش به بستر می‌شود (۱۴).

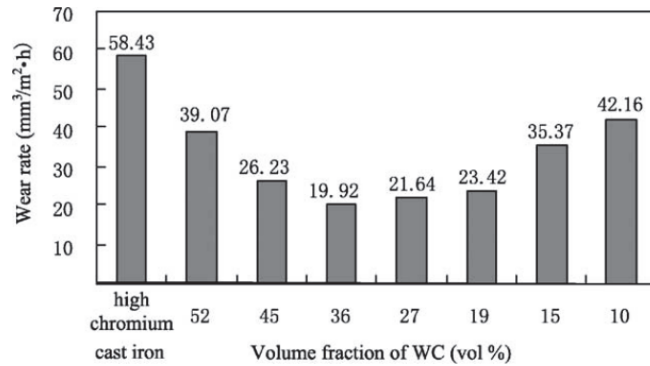
### ۳- انواع کامپوزیت های ساخته شده به روش لحیم کاری نفوذی 1-3-زمینه آهن

آلیاژهای پایه آهن به دلیل سازگاری مناسب با بستر فولاد کربنی، ساختاری چگال و متراکم ایجاد می‌کنند و از نظر صنعتی با توجه به قیمت پایین پودرهای فروتیتانیم و فروکروم، گزینه‌ای اقتصادی‌تر نسبت به بسیاری از پوشش‌های دیگر محسوب می‌شوند. گزارش‌ها نشان می‌دهد که کامپوزیت‌های آهنی تقویت‌شده با کاربید تنگستن به دلیل سختی بالا و ضریب انبساط حرارتی پایین‌بیشترین کاربرد را داشته و از نظر مقاومت سایشی و هزینه، عملکرد بهتری نسبت به چدن‌های سفید و فولادهای زنگ‌نزن ارائه می‌کنند. با این حال یکی از معایب این سیستم‌ها، سیالیت خاص دوغاب روی بستر است که می‌تواند موجب ناهمگنی در پوشش شود (۱۳،۲۲).

در پژوهشی (۲۲)، کامپوزیت آهن- WC با اندازه ذرات ۲۸۱-۳۸۸ میکرون و زمینه آلیاژی آهن- کروم (۶۰wt% Cr) روی بستر چدن خاکستری با روش لحیم نفوذی اعمال شد. ریزساختار کامپوزیت حاصل، شامل زمینه آهن  $\gamma$  و ذرات توزیع‌شده WC، در شکل ۴ ارائه شده است. همچنین مطابق شکل ۵، افزایش کسر حجمی WC تا حدود مشخصی منجر به کاهش نرخ سایش تا ۳۶٪ می‌شود که این موضوع ناشی از برهم‌کنش مناسب زمینه و تقویت‌کننده است. اما در درصد‌های بالاتر، به دلیل کاهش سهم زمینه و تماس مستقیم کاربیدها با یکدیگر، این برهم‌کنش تضعیف شده و کارایی کاهش می‌یابد. محدوده دمایی ذوب یا ناحیه کار زمینه آهنی نیز بسته به ترکیب آن، حدود  $1050/4^{\circ}\text{C}$  یا  $1131/1^{\circ}\text{C}$  تا  $1500^{\circ}\text{C}$  گزارش شده است (۲۳).



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ نوری ریزساختار کامپوزیت آلیاژ آهن-کاربید تنگستن (۲۲).



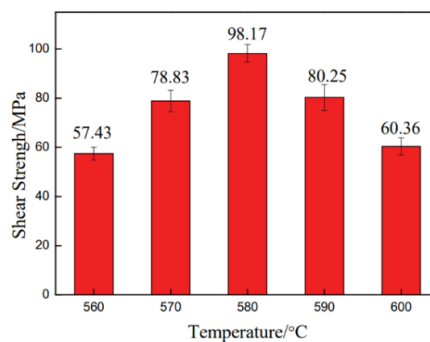
شکل ۵- دیاگرام نرخ سایش کامپوزیت بر حسب کسر حجمی تقویت کننده و چدن (۲۲).

### 3-2-زمینه آلومینیوم

آلومینیوم به دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای مانند وزن سبک، استحکام بالا، ضریب انبساط حرارتی کم و مقاومت مناسب در برابر سایش، به‌طور گسترده به‌عنوان فاز زمینه در کامپوزیت‌های فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی به‌خاطر سبکی و کارایی بالایشان، در سال‌های اخیر در صنایع مختلفی از جمله هوافضا، خودروسازی، الکترونیک، مدیریت حرارتی و کاربردهای دیگر به کار رفته‌اند (۲۴). شایان ذکر است که اکثر موارد این حوزه نه به شکل پوشش بلکه جهت اتصال مورد مصرف قرار گرفته‌اند.

در یک کار پژوهشی که به بررسی ساخت اتصالات با روش لحیم نفوذی پرداخته است، از فلز پرکننده میکرونانو-Al-17.0Cu به صورت ورقه‌های فویلی استفاده شد. این ورقه‌ها بین دو کامپوزیت SiCp/ZL102 قرار گرفته و در فرآیند لحیم‌کاری تحت خلاء و فشار قرار گرفتند تا اتصال از طریق نفوذ انجام شود. فرآیند لحیم‌کاری در دمای ۵۶۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳۰ دقیقه نگاه‌داری شد.

نتایج نشان داد که استحکام برشی اتصال با افزایش دما در محدوده ۵۶۰ تا ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد بهبود می‌یابد و حداکثر استحکام برشی اتصال، معادل ۱۷/۹۸ مگاپاسکال، در دمای لحیم‌کاری ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. با این حال، افزایش دما تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث کاهش مقاومت برشی می‌شود، زیرا در دماهای بالاتر، برهم‌کنش شدید بین اتصال و زمینه منجر به تشکیل و رشد مواد بین‌فلزی شکننده مانند Al<sub>2</sub>Cu و AlCu می‌گردد که تأثیر منفی قابل توجهی بر استحکام برشی دارند. شکل ۶ نمودار تغییرات استحکام برشی اتصال را بر حسب دما نشان می‌دهد (۲۵).



شکل ۶- استحکام برشی اتصالات لحیم کاری شده در دماهای مختلف (۲۵).

با توجه به کاربردهای گسترده آلومینیوم و خواص منحصر به فرد آن، به‌ویژه در صنایع هوافضا و خودروسازی، تولید کامپوزیت‌هایی با زمینه آلومینیومی و تقویت‌کننده‌های سرامیکی با ترشوندگی مناسب، روش نوینی محسوب می‌شود که کاربردهای وسیعی دارد.

### 3-3- زمینه مس

با افزودن عناصری مانند نیکل، منگنز و کبالت به پرکننده مسی، مقاومت پوشش لحیم کاری کامپوزیت مس-کاربید تنگستن در برابر خوردگی و سایش افزایش می‌یابد و با افزایش میزان WC، مقاومت سایشی پوشش‌ها بهتر می‌شود (۱۳).

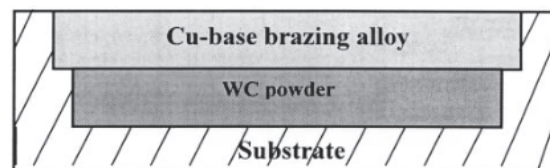
در پژوهشی کامپوزیت زمینه مسی با تقویت‌کننده کاربید تنگستن (ذرات تا ۸۵۰ میکرون) روی بستر فولادی ساخته شد. نتایج تست سایش ASTM G-65 نشان داد پوشش لحیم کاری شده مسی، مقاومت سایشی بالاتری نسبت به پوشش‌های سخت WC-Co دارد. همچنین استحکام اتصال بین کامپوزیت و بستر بسیار بیشتر از پوشش‌های ساخته شده با اسپری حرارتی بود (۲۶).

دمای ذوب آلیاژ لحیم کاری حدود ۱۰۵۰ °C بود و نمونه‌ها تا ۱۱۵۰ °C حرارت داده شده و به مدت ۱-۲ ساعت نگهداری شدند. در این مدت، آلیاژ لحیم به پودر WC و سطح مشترک بستر/پوشش نفوذ کرد. همچنین تحت تنش کششی، ترک‌ها ابتدا در فصل مشترک زمینه/تقویت‌کننده شکل گرفته و سپس از طریق ذرات WC گسترش می‌یابند. پس از عملیات حرارتی، میکروسختی و استحکام کششی آلیاژ لحیم مسی افزایش یافت (جدول ۱) (۲۶).

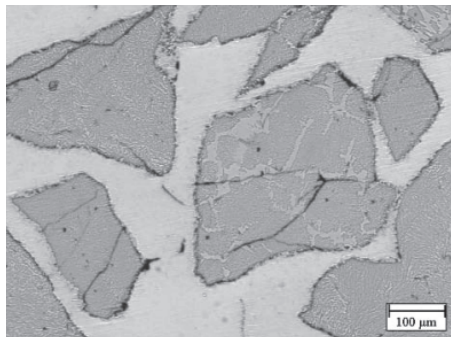
جدول ۱- خواص مکانیکی کامپوزیت WC/Cu (۲۶)

Property	WC-Cu Composite Coating
Density, g/cm <sup>3</sup>	13.15
Microhardness, HV	2261 (carbide) 430 (matrix)
Elastic modulus, GPa	492
Fracture toughness, MN/m <sup>3/2</sup>	14.2
Tensile strength, MPa	122
Coating/substrate bond strength, MPa	185

آلیاژ لحیم کاری به دلیل فرآیند نفوذ حرارتی، ذرات تقویت‌کننده را به زیرلایه محکم متصل می‌کند. مس به دلیل ترشوندگی بالایش روی فولاد انتخاب شد و زمینه کامپوزیت علاوه بر مس شامل ۲۱% Ni (افزایش استحکام و ترشوندگی)، ۱۹% Mn (کاهش نقطه ذوب) و ۰.۴% Si (کاهش کشش سطحی و افزایش سیالیت) بود. شکل ۷ شماتیک ساخت لایه‌ها و شکل ۸ ریزساختار پوشش را نشان می‌دهد (۲۶).



شکل ۷- شماتیک قرارگیری لایه‌ها جهت ساخت کامپوزیت WC/Cu (۲۶).



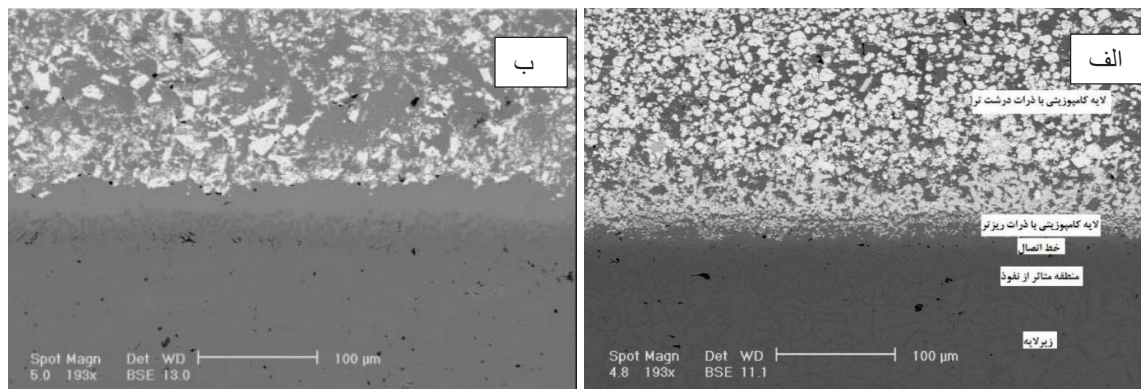
شکل ۸- تصویر میکروسکوپ نوری، ریزساختار پوشش رسوب داده شده و توزیع ذرات کاربرد در کامپوزیت WC/Cu (۲۶).

### 3-4-زمینه نیکل

در سال‌های اخیر، استفاده از پوشش‌های کامپوزیتی با زمینه نیکل به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. این ترکیب به دلیل مقاومت بالا در برابر سایش، خوردگی و اکسیداسیون تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد کاربرد گسترده‌ای یافته و بسیاری از محققان آن را به‌عنوان جایگزینی مناسب برای پوشش‌های کروم سخت با ملاحظات محیط‌زیستی معرفی کرده‌اند. فلز پایه نیکل نیز به‌واسطه خواص برجسته‌ای مانند استحکام، مقاومت حرارتی و مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون، نقش کلیدی در بهبود عملکرد این پوشش‌ها ایفا می‌کند (۱،۱۳).

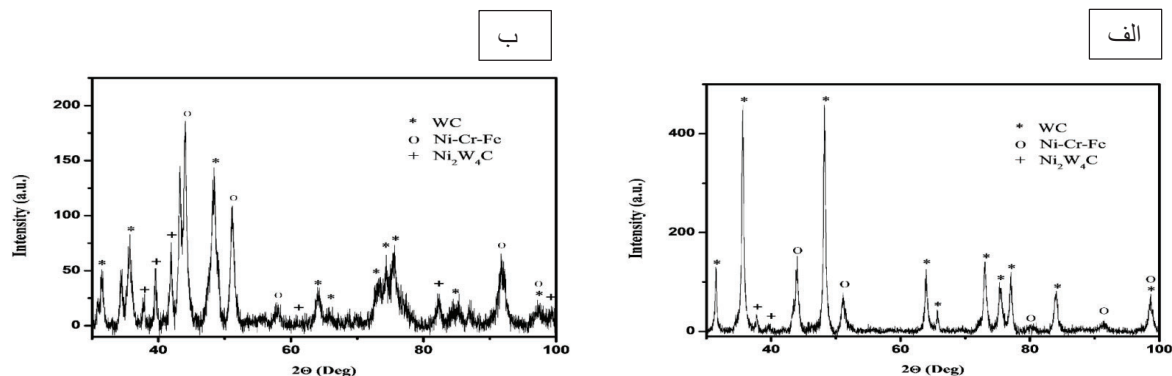
در مطالعه نوری و سنجایی (۲۷)، کامپوزیت Ni-WC با روش لحیم‌کاری سخت نفوذی ساخته شد. پوشش‌های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی تولید شده در این مطالعه دارای ضخامت چند میلی‌متری و درصد بالای ذرات تقویت‌کننده بودند (پوشش کامپوزیتی ۶۰٪ و نانوکامپوزیتی ۵۰٪ وزنی WC). میانگین سختی ویکرز در پوشش کامپوزیتی ۱۲۰۰ و در نانوکامپوزیتی ۱۳۵۰ گزارش شد. همچنین مقاومت به سایش نانوکامپوزیت حدود ده برابر بیشتر از پوشش کامپوزیتی بود. این بهبود خواص سایشی به دلیل ترشوندگی مناسب زمینه نیکلی و ذرات تقویت‌کننده و کاهش فاصله میان ذرات در نانوکامپوزیت نسبت به کامپوزیت بود.

شکل ۹ تصویر میکروسکوپ روبشی میدانی از سطح مقطع پوشش‌ها را نشان می‌دهد. در طی فرآیند نفوذ، نیکل مذاب ذرات ریز WC را به سمت فصل مشترک زیرلایه-کامپوزیت می‌آورد، بنابراین ذرات درشت‌تر در سطح و ذرات ریزتر نزدیک اتصال قرار می‌گیرند. بخش ب این شکل مربوط به نانوکامپوزیت است.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع الف) پوشش کامپوزیتی و ب) نانو کامپوزیت (۲۷).

با توجه به ترشوندگی بالای آلیاژ نیکلی و WC، نتایج پراش پرتو ایکس نشان‌دهنده انحلال جزئی WC در زمینه نیکلی است. پیک‌های مربوط به فاز  $Ni_2W_4C$  در شکل ۱۰ الف برای پوشش کامپوزیتی و شکل ۱۰ ب، نانو کامپوزیتی نشان داده شده‌اند. در نانو کامپوزیت، پهن شدن پیک‌ها علاوه بر نانومقیاس بودن ذرات WC، بیانگر ریزدانه‌گی فاز زمینه است (۲۷).



شکل ۱۰- نتایج تفرق اشعه ایکس الف) پوشش کامپوزیتی و ب) پوشش نانو کامپوزیتی (۲۷).

## 5- ساختارهای هسته-پوسته در کامپوزیت‌های لحیم‌کاری نفوذی

نانوذرات هسته-پوسته به دلیل کاربردهای گسترده در کاتالیست‌ها، زیست‌شناسی و حسگرها مورد توجه هستند. در ساختارهایی که هسته با یک پوسته فلزی پوشش داده می‌شود، خواص منحصر به فردی ایجاد کرده و در حوزه‌هایی مانند کاتالیست، اپتیک و بیوتکنولوژی کاربرد دارد. روش‌های سنتز رایج شامل تولید هسته، اصلاح سطح، رسوب نانوذرات فلزی و رشد پوسته فلزی است و اغلب برای هسته‌های اکسیدی و پوسته‌های فلزات نجیب مانند Ag و Au به کار می‌رود (۲۸، ۲۹).

یکی از مشکلات اصلی تولید این پوشش‌ها، ترشوندگی پایین سرامیک‌ها توسط فلزات مذاب است. ماهیت یونی یا کووالانسی سرامیک‌ها باعث ناسازگاری با فلزات می‌شود و کیفیت پیوند بین اجزا را تحت تأثیر قرار می‌دهد. پیوند شیمیایی زمانی ایجاد می‌شود که اتم‌های فاز زمینه و فاز تقویت‌کننده در تماس مستقیم باشند، و فصل مشترک با پیوند فلزی کیفیت بهتری نسبت به سایر پیوندها دارد (۱۲).

مشکل دیگر در تقویت‌کننده‌ها، رشد دانه‌های کاربید در طول زینتر فاز مذاب است. بر اساس پدیده Ostwald Ripening، ذرات ریز کاربید حل شده و بر ذرات بزرگ‌تر رسوب می‌کنند که باعث افزایش اندازه متوسط و اثرات منفی بر خواص مکانیکی می‌شود. استفاده از بازدارنده‌های رشد دانه می‌تواند جلوی رشد غیرعادی را بگیرد، اما ممکن است خواص مکانیکی پوشش را کاهش دهد (۱۲).

ایجاد یک پوسته فلزی بر روی ذرات سرامیکی باعث افزایش ترشوندگی، تسهیل نفوذ فلز مذاب به ساختار متخلخل و کنترل رشد دانه کاربید می‌شود. آبکاری الکترولس، یکی از روش‌های مؤثر برای ایجاد پوسته فلزی یکنواخت و همگن بر سطح ذرات سرامیکی است (۱۲).

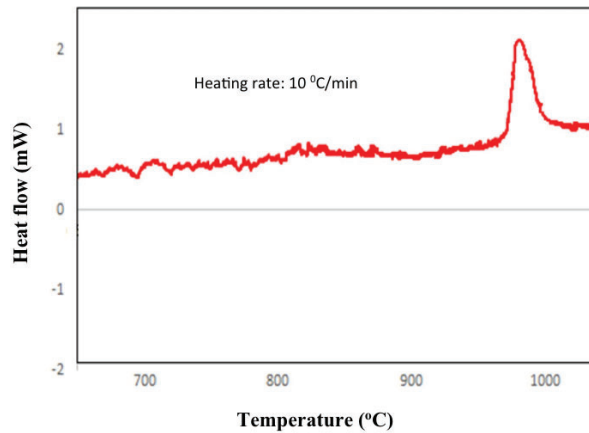
پیوند متالورژیکی در امتداد فصل مشترک‌ها از طریق نفوذ ایجاد می‌شود و عدم اتصال مناسب موجب ایجاد منافذ و افزایش شکنندگی می‌شود. تحقیقات اخیر نشان داده است که پوشش هسته-پوسته فلزی روی ذرات سرامیکی می‌تواند ترشوندگی ذرات توسط مذاب را افزایش داده، جریان سریع‌تر مذاب را تسهیل کند و ضمن کاهش تخلخل و حفره‌ها در پوشش، استحکام فصل مشترک تقویت‌کننده/زمینه را بالا ببرد (۹,۲۰).

در مطالعه سلیمی و سنجابی (۳۰)، برای افزایش ترشوندگی و استحکام اتصال زمینه-تقویت‌کننده (WC/NiCrBSi)، از ذرات هسته-پوسته WC@NiP در زمینه نیکل استفاده شد. نتایج نشان داد که این ذرات پوششی با مقاومت سایشی بالاتر ایجاد می‌کنند و شروع و انتشار ترک به دلیل تقویت اتصال تقویت‌کننده-زمینه کاهش می‌یابد. همچنین استفاده از WC@NiP، درصد تجزیه فاز کاربیدی به فازهای ناخواسته مانند WC<sub>2</sub> را کاهش داد و استحکام فصل مشترک WC-زمینه نسبت به ذرات بدون پوسته افزایش یافت.

مقایسه ریزساختار پوشش‌های WC/NiCrBSi نشان داد که اعمال پوسته Ni-P نقش کلیدی در بهبود ترشوندگی، توزیع و نفوذ مذاب در پوشش کامپوزیتی دارد؛ در حالی که پوشش‌های بدون پوسته دارای توزیع غیر یکنواخت کاربیدها، تجمع موضعی ذرات، مرزهای تیز بین WC و فاز زمینه و تخلخل‌های ریز ناشی از نفوذ ناقص مذاب بودند، استفاده از پوسته Ni-P باعث افزایش ترشوندگی WC توسط مذاب نیکل، یکنواختی بیشتر توزیع ذرات تقویت‌کننده، کاهش تخلخل و تقویت پیوند متالورژیکی در فصل مشترک WC/زمینه شده و کیفیت و عملکرد نهایی پوشش را به طور قابل توجهی بهبود می‌دهد (۳۰).

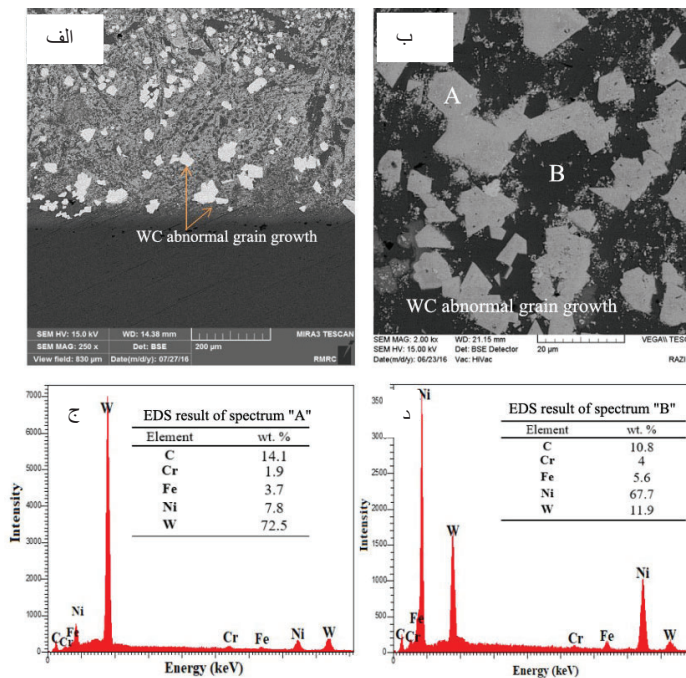
در پژوهش سلیمی و سنجابی (۳۱)، برای جلوگیری از رشد غیرعادی دانه‌های WC در پوشش‌های لحیم‌کاری شده NiCrBSi، ذرات WC با پوسته مس (Cu) به ضخامت حدود ۳۰-۵۰ نانومتر از طریق آبرکاری الکترولس پوشش داده شدند. در پوشش‌های بدون پوسته، دانه‌های WC صفحه‌ای و غیرعادی با اندازه بیش از ۲۰ میکرومتر در ریزساختار مشاهده می‌شد، در حالی که در پوشش‌های WC@Cu/NiCrBSi چنین دانه‌های غیرعادی دیده نشدند. پوسته Cu به دلیل حلالیت بسیار کم W و Cu در Cu، به عنوان سد نفوذ عمل کرده و مانع از حل شدن اتم‌های WC در مذاب Ni و رشد غیرعادی دانه‌ها شد.

طبق شکل ۱۱، تحلیل DSC نشان داد که پوسته Cu ذوب شده و قبل از مذاب شدن کامل NiCrBSi مایع می‌شود و به شکل پوسته Cu مایع روی هسته WC درمی‌آید. پیک مشاهده شده در حدود ۹۸۵°C مربوط به ذوب پوسته Cu است، که کاهش نقطه ذوب نسبت به Cu بالک را می‌توان با معادله نقطه ذوب توسعه‌یافته برای نانوفیلیم‌ها توضیح داد. بررسی فازهای W-Cu و C-Cu نشان می‌دهد که نفوذ اتم‌های W و C به Cu تقریباً صفر است، بنابراین این پوسته به عنوان لایه محافظ عمل کرده و از رشد غیرعادی دانه‌ها جلوگیری می‌کند.

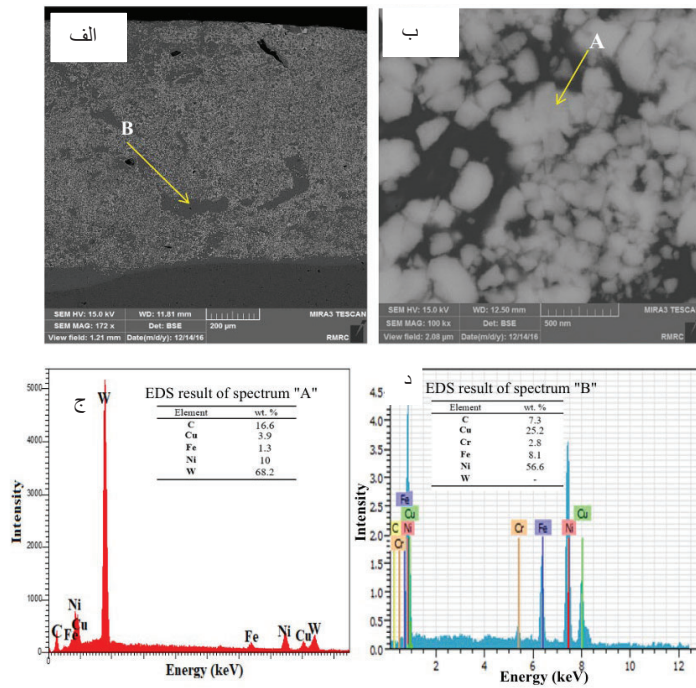


شکل ۱۱- نمودار DSC ذرات WC با پوشش Cu، با گرم کردن از دمای محیط تا  $1060^{\circ}\text{C}$  با نرخ  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، در جو  $\text{N}_2$  (۳۱).

تصاویر FESEM پوشش لحیم کاری شده با WC بدون پوسته نیکل-فسفر در شکل ۱۲ الف و ب نشان می‌دهد که ذرات WC به هم متصل شده‌اند، اما چند دانه صفحه‌ای غیرعادی و توزیع غیر یکنواخت کاربیدها وجود دارد. تحلیل EDS نقاط A و B در شکل ۱۲ ج و د، نشان داد که ذرات WC کمی توسط Ni پوشیده شده و زمینه پایه نیکلی، غنی از Ni ولی با مقدار کم W است. در مقابل، تصاویر FESEM پوشش‌های حاوی WC@Cu در شکل ۱۳ الف و ب، ریزساختار دانه‌های ریز ( $\sim 80\text{nm}$ ) نانومتر) و یکنواخت را نشان می‌دهند، بدون هیچ دانه غیرعادی. تحلیل EDS نقاط A و B در شکل ۱۳ ج و د، نشان داد که هیچ نفوذ قابل توجهی از W و C به زمینه Ni رخ نداده است، که نتیجه حفاظت توسط پوسته Cu است.

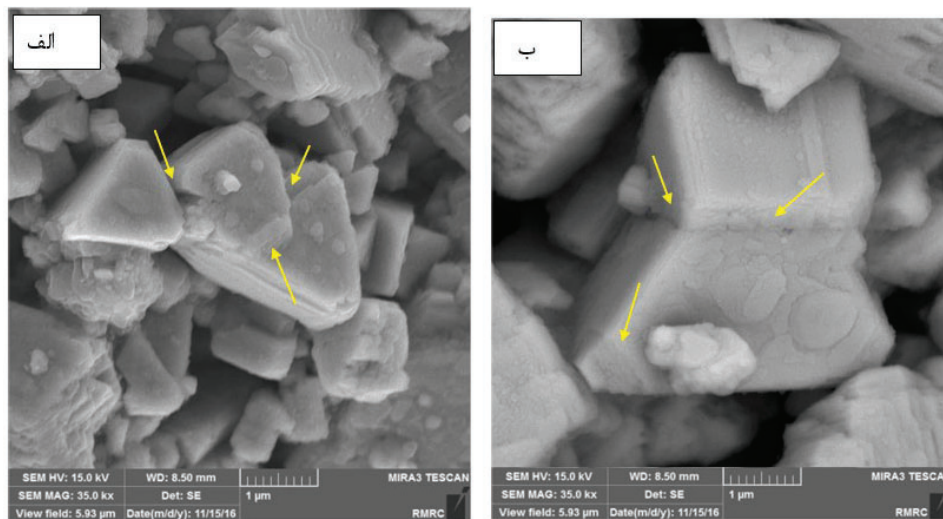


شکل ۱۲- تصویر FESEM از (الف) پوشش لحیم کاری شده تقویت شده با ذرات WC بدون پوشش، (ب) در بزرگنمایی بالاتر، و نتایج EDS مربوط به نقاط (ج) A و (د) B، به ترتیب (۳۱).



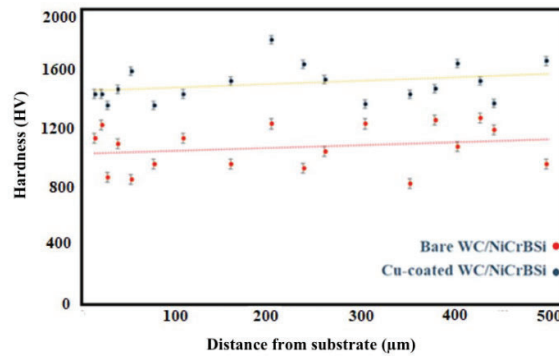
شکل ۱۳- تصویر FESEM از (الف) پوشش لایم کاری شده تقویت‌شده با ذرات WC با پوشش Cu، (ب) در بزرگنمایی بالاتر، و نتایج EDS مربوط به نقاط (ج) "A" و (د) "B"، به ترتیب (۳۱).

رشد دانه WC در دمای بالا شامل دو مرحله است. مرحله اولیه تا  $980^{\circ}\text{C}$  که ذرات WC بسیار ریز به یکدیگر می‌چسبند و مرزهای دانه در نقاط تماس حذف می‌شوند در شکل ۱۴ الف و ب، و مرحله ثانویه  $980^{\circ}\text{C} - 1070^{\circ}\text{C}$  که شامل رشد دانه ایزوترمال است. رشد دانه‌ها ممکن است به شکل نرمال یا غیرنرمال باشد. رشد دانه غیرنرمال باعث افت خواص مکانیکی و ایجاد نقاط ترک می‌شود. پوسته Cu با جلوگیری از نفوذ W و C و محدود کردن رشد غیرعادی، ریزساختاری یکنواخت و بدون دانه‌های بزرگ ایجاد کرده و سختی پوشش را بهبود می‌بخشد.



شکل ۱۴- (الف) از بین رفتن مرزهای دانه‌های WC هنگام گرم شدن تا  $980^{\circ}\text{C}$ ، پیش از شکل‌گیری مایع پایه نیکل، (ب) در بزرگنمایی بالاتر (۳۱).

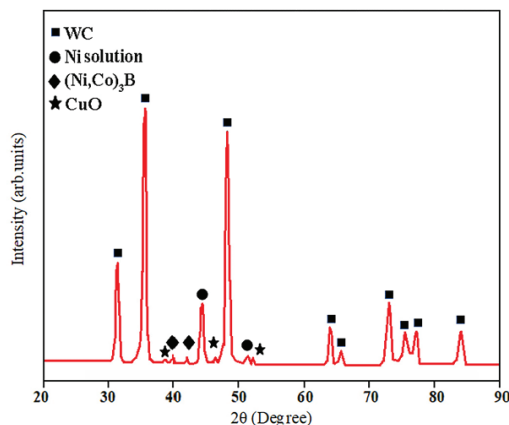
پروفیل‌های سختی ویکرز در شکل ۱۵ در طول عمق پوشش‌های لحیم‌کاری شده نشان داد که پوشش‌های WC@Cu/NiCrBSi سختی بالاتری نسبت به پوشش‌های با WC بدون پوسته دارند. استفاده از ذرات هسته-پوسته WC-Cu باعث مهار رشد غیرعادی دانه‌ها، حفظ ریزدانه‌ای یکنواخت و افزایش خواص مکانیکی پوشش نهایی می‌شود (۳۱).



شکل ۱۵- پروفیل‌های ریزسختی در طول عمق پوشش‌های لحیم‌کاری شده، تقویت‌شده با ذرات WC پوشش‌دار Cu و ذرات WC بدون پوشش (۳۱)

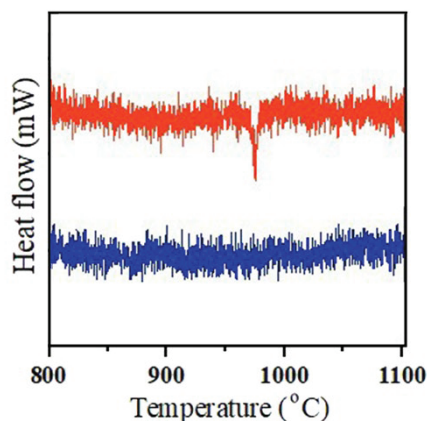
طبق نتایج گزارش شده توسط مهدی و سنجایی (۱۲)، به‌کارگیری ذرات هسته-پوسته WC@Cu/Co-P در پوشش‌های لحیم نفوذی Ni/WC تأثیر قابل توجهی بر ریزساختار و خواص مکانیکی دارد. رسوب یک پوسته نازک Cu/Co-P با ضخامت حدود ۸۰ نانومتر روی WC به روش الکترولس موجب بهبود چشمگیر ترشوندگی و استحکام اتصال WC با زمینه پایه نیکل شد. نتیجه آن بود که نرخ رشد WC در فاز مذاب تا حدود ۷۵٪ کاهش یافت. این بهبود، به تشکیل پوششی متراکم و بدون تخلخل منجر شد و به‌طور هم‌زمان سختی پوشش WC@Cu/Co-P/NiCrBSi را حدود ۳۰٪ افزایش داد (≈1590 HV).

الگوی پراش XRD پوشش در شکل ۱۶ نشان می‌دهد که فازهای اصلی شامل WC، Ni و (Ni,Co)B هستند. پیک‌های Co<sub>3</sub>B و Ni<sub>3</sub>B به علت داشتن ساختار و ثابت شبکه مشابه، برهم منطبق شده‌اند و بنابراین به‌صورت یک فاز مشترک نمایش داده شده‌اند. نکته مهم این است که فازهای تردی مانند W<sub>2</sub>C، WC<sub>1-x</sub> و Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub> معمولاً در پوشش‌های تولیدشده با لیزر یا اسپری حرارتی مشاهده می‌شوند، در این پوشش تشکیل نشده‌اند. علت آن دمای نسبتاً پایین لحیم‌کاری و نیز جلوگیری از تجزیه WC توسط پوسته Cu/Co-P است.



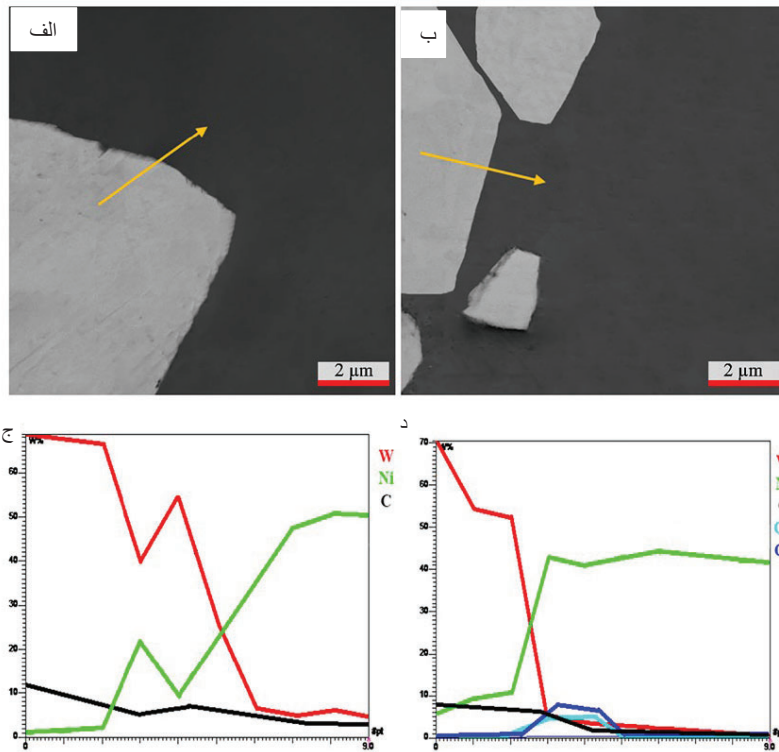
شکل ۱۶- الگوی پراش XRD پوشش WC@Cu/Co-P/NiCrBSi. (۱۲).

به‌طور خلاصه، همان‌طور که در شکل ۱۷ الف دیده می‌شود، کاهش اندازه ذرات موجب کاهش نقطه ذوب Cu شده و پیک حرارتی حدود  $980^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد که پوسته نازک Cu پیش از ذوب کامل آلیاژ پایه‌نیکل ذوب می‌شود، در حالی که بر اساس نمودارهای فاز Cu-W و Cu-C، عناصر W و C عملاً در مذاب Cu حل نمی‌شوند. در مقابل، شکل ۱۷ ب، هیچ پیکی برای پودرهای WC@Co-P نشان نمی‌دهد و بیانگر آن است که پوسته Co-P در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  ذوب نشده و جامد می‌ماند بنابراین پوسته ترکیبی Cu/Co-P پیرامون پودرهای WC همچون سدی عمل کرده و از ورود اتم‌های W و C به آلیاژ پایه‌نیکل جلوگیری می‌کند.



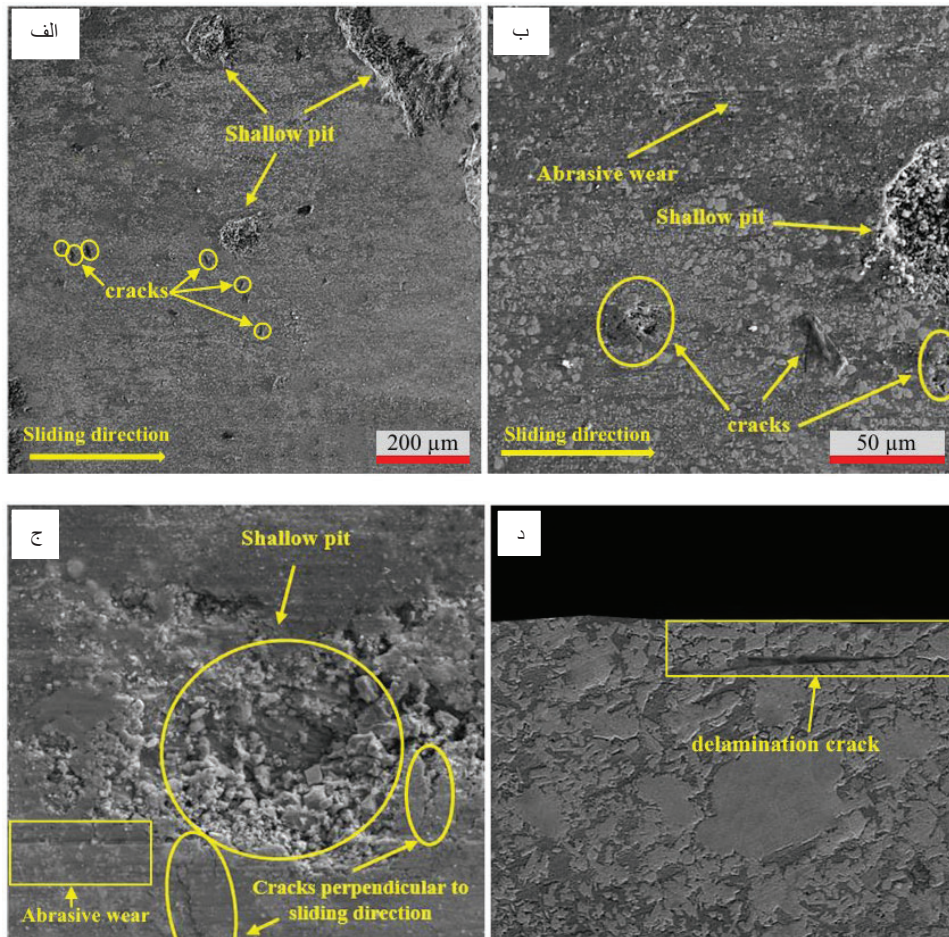
شکل ۱۷- نمودار DSC پودرهای (الف) WC/Cu و (ب) WC/Co-P. (۱۲).

برای بررسی مکانیزم رشد WC، ریزساختار ذرات WC خام و WC@Cu/Co-P در دمای  $980^{\circ}\text{C}$  (پایین‌تر از دمای ذوب آلیاژ نیکل) بررسی شد. در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$  و حضور مذاب نیکل، ذرات WC تحت دو پدیده Oswald Ripening و رشد غیرعادی دانه قرار گرفتند و ذرات بسیار درشت تشکیل شدند. آنالیز EDS خطی (شکل‌های ۱۸ الف و ج) نشان می‌دهد که حل شدن W و C در مذاب و رسوب آن‌ها روی WC های بزرگ عامل این رشد است. در مقابل، برای نمونه‌های پوشش‌دار (شکل‌های ۱۸ ب و د)، پوسته Cu/Co-P با ایجاد مانع نفوذ، از حل شدن W و C جلوگیری کرده و تمام مسیرهای رشد دانه را مسدود کرده است.

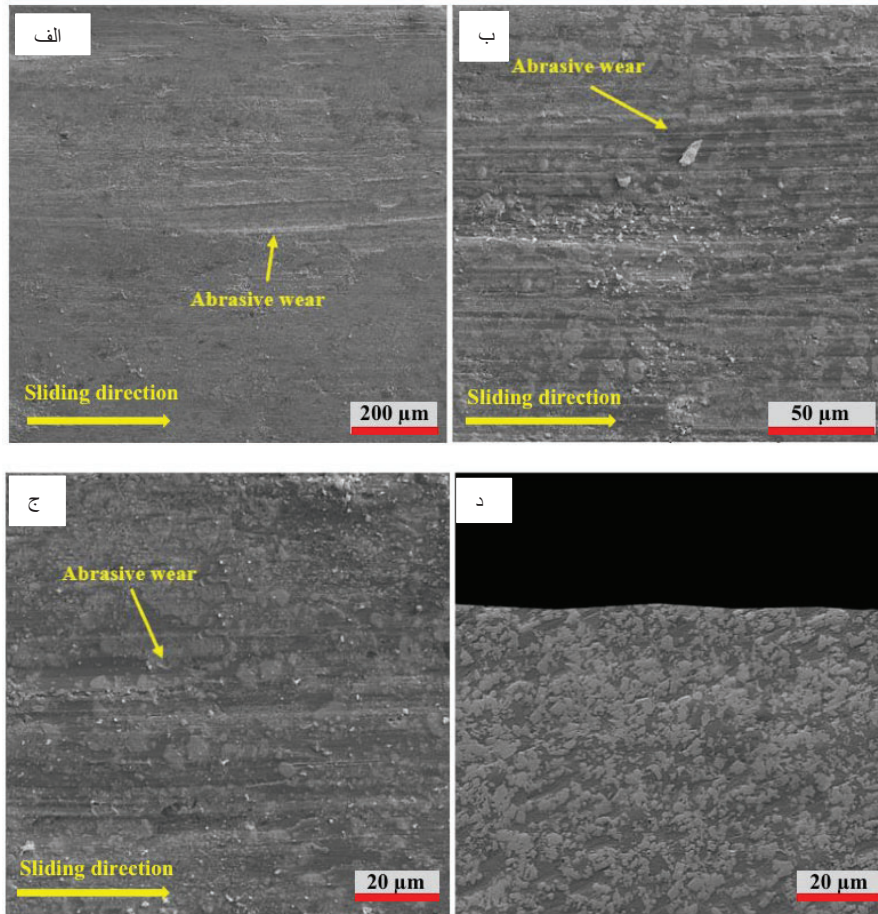


شکل ۱۸- تصویر مقطع BSE-FESEM از ذرات (a) WC و ذرات (b) WC@Cu/Co-P و آنالیز خطی EDS از سطح (c) یک ذره WC خام و (d) یک ذره WC@Cu/Co-P به سمت فاز پایه نیکل (۱۲).

رفتار سایشی نیز به‌طور محسوسی تحت تأثیر این پوسته قرار گرفت. در آزمون پین‌روی‌دیسک، پوشش WC/NiCrBSi دچار چاله‌های کم‌عمق، ترک‌های سطحی و زیرسطحی، و براده‌های برشی شد (شکل ۱۹). این آسیب‌ها اغلب ناشی از اتصال ضعیف WC بدون پوسته به زمینه نیکل بودند. در مقابل، پوشش WC@Cu/Co-P/NiCrBSi فاقد ترک و چاله بوده و سطحی پایدار و یکپارچه از خود نشان داد که حاصل چسبندگی بهتر ذرات هسته-پوسته (تقویت کننده با پوسته Cu/Co-P) به زمینه است.



شکل ۱۹- (الف-ج) تصاویر SEM از سطح ساییده شده پوشش WC/NiCrBSi و (د) تصویر FESEM از منطقه مقطع عرضی پوشش WC/NiCrBSi پس از آزمون POD.(۱۲).

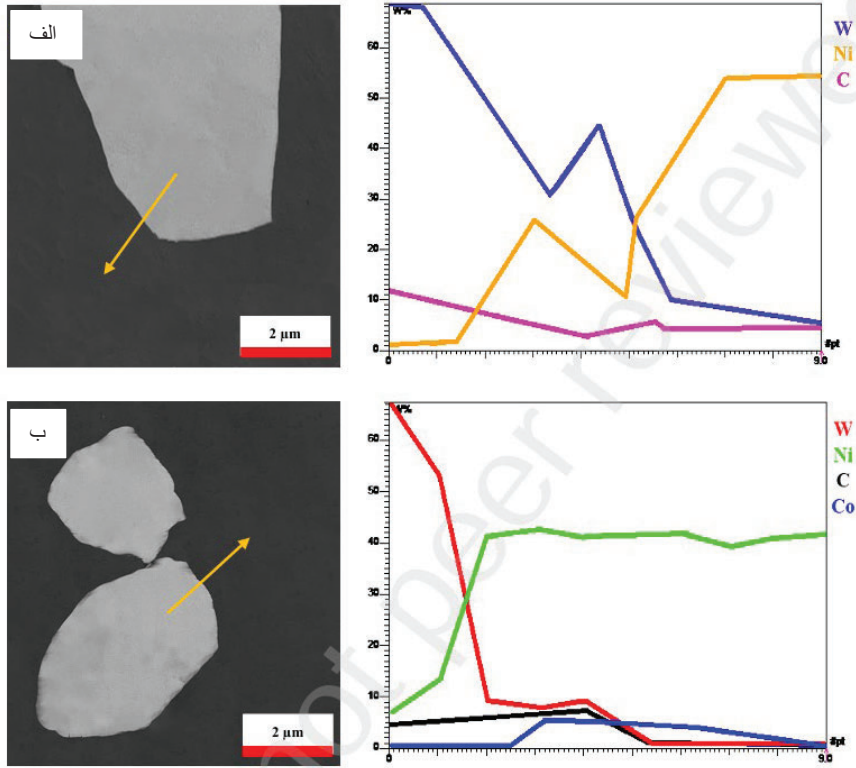


شکل ۲۰- (الف-ج) تصاویر SEM از سطح ساییده شده پوشش WC@Cu/Co-P/NiCrBSi و (د) تصویر FESEM از منطقه مقطعی پوشش WC@Cu/Co-P/NiCrBSi پس از آزمون POD. (۱۲).

نمودارهای مربوط نشان می‌دهند که با افزودن پوسته Cu/Co-P، ضریب اصطکاک حدود ۴۵٪ کاهش یافته است (از ۰.۴۷ به ۰.۲۶). همچنین نرخ سایش نیز حدود ۵۲٪ کمتر شده و از  $10.3 \times 10^{-3} \text{g/km}$  در نمونه با تقویت کننده کاربید تنگستن (بدون پوسته) به  $4.9 \times 10^{-3} \text{g/km}$  در نمونه با تقویت کننده هسته-پوسته رسیده است. این کاهش‌ها کاملاً با افزایش سختی نمونه‌ها (از ۱۱۱۰ به ۱۵۶۰-۱۵۹۰ HV) و نبود ترک‌های سطحی و زیرسطحی سازگار است (۱۲).

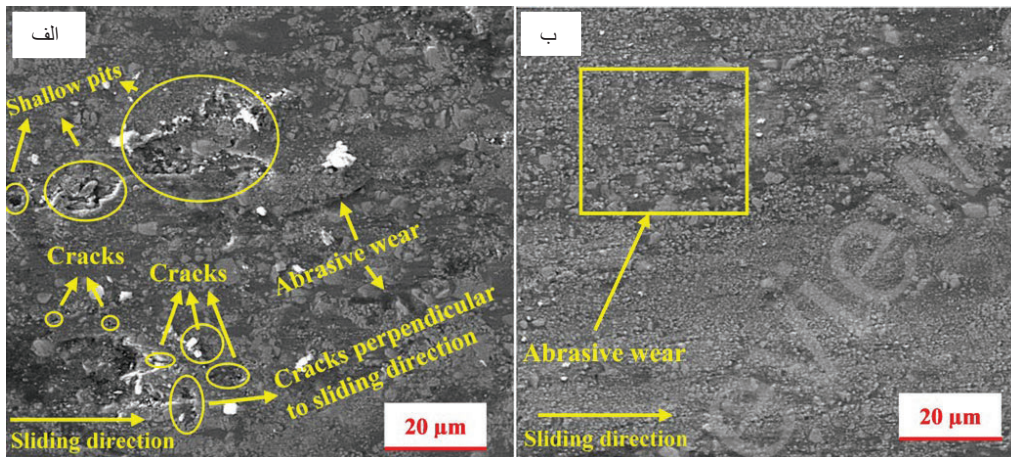
در پژوهشی دیگر از مهدی و سنجابی (۱۵)، به منظور بهبود کیفیت اتصال و افزایش مقاومت سایشی پوشش‌های لحیم نفوذی Ni/WC، ذرات تقویت کننده WC با یک نانوپوسته Co-P پوشش‌دهی شدند. این پوسته با روش الکترولس و با ضخامت متوسط حدود ۸۰ نانومتر ایجاد شد و طبق مشاهدات FESEM و آنالیز EDS، از یکنواختی خوبی برخوردار بود.

برای بررسی پدیده رشد اوستوالد، آنالیز خطی EDS روی ذرات انجام شد. در شکل ۲۱ الف مشخص است که در پوشش بدون پوسته، اتم‌های W و C از ذرات کوچک حل شده و روی ذرات بزرگ‌تر رسوب کرده‌اند؛ به همین دلیل رشد غیرعادی برخی ذرات در نواحی مختلف رخ داده است. اما شکل ۲۱ ب نشان می‌دهد که در ذرات WC@Co-P هیچ‌گونه رشد اندازه‌ای اتفاق نیفتاده و این امر ناشی از باقی ماندن پوسته Co-P در حالت جامد و جلوگیری از نفوذ اتم‌ها در دمای  $1050^\circ \text{C}$  است. این لایه در نقش یک سد نفوذ باعث تثبیت اندازه ذرات شده است.



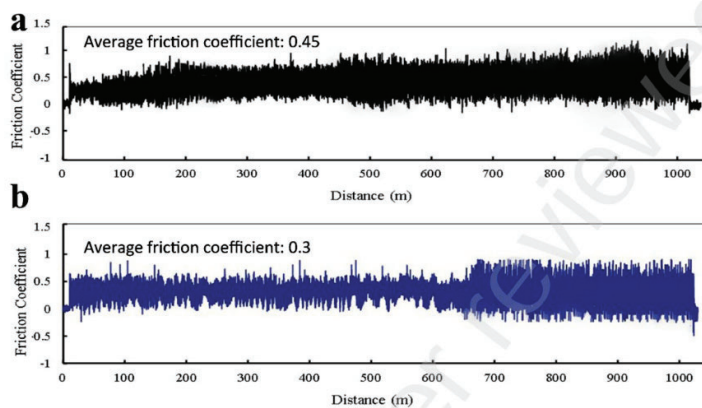
شکل ۲۱- آنالیز خطی EDS از (الف) یک ذره WC بدون پوشش و (ب) یک ذره WC@Co-P. (۱۵).

در شکل ۲۲ الف سطح سایشی پوشش WC/NiCrBSi حاوی ترک‌ها، حفره‌های کم‌عمق و خرده‌سایش است که ناشی از اتصال ضعیف WC به زمینه نیکل و حساسیت آلیاژ به ترک‌خوردگی تنش‌ی است. در مقابل، شکل ۲۲ ب نشان می‌دهد که پوشش WC@Co-P/NiCrBSi فاقد این عیوب بوده و به علت ترشوندگی بهتر و پیوند قوی‌تر در فصل مشترک، ساختار بسیار یکپارچه‌تری دارد.

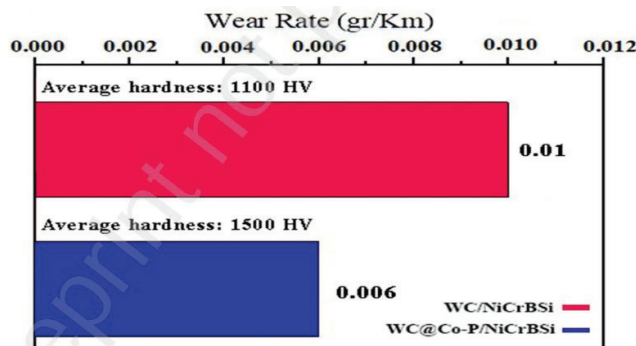


شکل ۲۲- تصاویر SEM از سطح سایش یافته پوشش‌های (الف) WC/NiCrBSi و (ب) WC@Co-P/NiCrBSi. (۱۵).

از نظر تریبولوژیکی، داده‌های اصطکاک و سایش در شکل‌های ۲۳ و ۲۴ نشان‌دهنده عملکرد بهتر پوشش اصلاح‌شده است. ضریب اصطکاک با افزودن پوسسته Co-P از ۰٫۴۵ به ۰٫۳ کاهش یافت (معادل ۳۳٪ بهبود)، و نرخ سایش نیز از ۰٫۰۱ به ۰٫۰۰۶ گرم بر کیلومتر رسید (بهبود ۴۰٪). این کاهش به دلیل جلوگیری از تماس مستقیم ذرات WC با زمینه نیکل و کاهش احتمال آغاز ترک است. همچنین سختی پوشش WC@Co-P/NiCrBSi به مقدار قابل توجه ۱۵۰۰ ویکرز رسید که نسبت به سختی ۱۱۰۰ ویکرز در پوشش معمولی، ۲۶٪ افزایش را نشان می‌دهد.



شکل ۲۳- نمودار ضریب اصطکاک پوشش‌های (الف) WC/NiCrBSi و (ب) WC@Co-P/NiCrBSi بر حسب فاصله لغزش (۱۵).



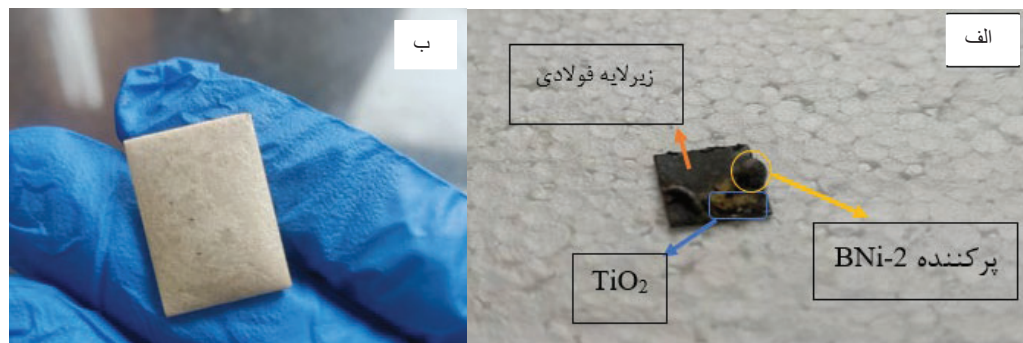
شکل ۲۴- نمودار نرخ سایش پوشش‌های (الف) WC/NiCrBSi و (ب) WC@Co-P/NiCrBSi. (۱۵).

در مجموع، تحلیل ریزساختاری، رفتار سایش و داده‌های کمی نشان می‌دهد که ایجاد نانوپوسسته Co-P روی ذرات WC ضمن جلوگیری از رشد غیرعادی ذرات، سبب افزایش ترشوندگی، بهبود چسبندگی فصل مشترک، کاهش ترک‌خوردگی و در نهایت ارتقای چشمگیر خواص تریبولوژیکی پوشش شده است. این نتایج استفاده از WC@Co-P را رویکردی مؤثر برای توسعه پوشش‌های لحیم نفوذی با عملکرد مکانیکی و سایشی بهتر معرفی می‌کند (۱۵).

شایان ذکر است به جز ذرات کاربردی، تحقیقات اخیر بر روی تقویت‌کننده‌های سرامیکی دیگری نظیر TiC (۳۲)، rGO (۳۳) و TiO<sub>2</sub> (۳۴) به شکل ساختار هسته-سرامیکی با پوسسته فلزی و با هدف بهبود ترشوندگی و اتصال با زمینه، در کامپوزیت‌های ساخته شده به روش لحیم‌کاری نفوذی، انجام شده است.

نکته دیگر آن که از این نوع ذرات هسته-پوسته نه تنها جهت بهبود خواص سایشی کامپوزیت‌ها و جلوگیری از رشد کاربردها بلکه ساخت کامپوزیت‌هایی با تقویت کننده سرامیکی و پوسته فلزی در دمای بالا امکان پذیر نبود، امکان پذیر کرده است هرچند تحقیقات در این زمینه همچنان ادامه دارد. در کار پوراقبالی و سنجابی (۳۴)، پوشش میکروکامپوزیتی و نانو کامپوزیتی با زمینه آلیاژ نیکلی و تقویت کننده دی‌اکسید تیتانیوم ساخته شد. با توجه به آنکه زاویه تماس سیستم نیکل و  $TiO_2$  در محیط خلاء در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد ( $\theta$ ) ۱۰۴/۷ درجه می‌باشد (۳۵)، امکان ساخت کامپوزیت  $TiO_2/NiCrBSi$  برای این اکسید سبک وجود ندارد. در این کار تقویت کننده به شکل ساختار هسته-پوسته برای ساخت کامپوزیت  $TiO_2@Ni-P / NiCrBSi$  با موفقیت استفاده شد.

در شکل ۲۵ در بخش الف نتیجه تلاش‌ها در راستای ساخت پوشش کامپوزیتی  $TiO_2/NiCrBSi$  مشاهده می‌شود که این زاویه ترشوندگی منجر به گلوله‌ای شدن زیرلایه، عدم نفوذ و عدم تشکیل کامپوزیت شده است. در حالی که در بخش ب این شکل استفاده از تقویت کننده هسته-پوسته  $TiO_2@Ni-P$ ، سبب ساخت کامپوزیت  $TiO_2@Ni-P/NiCrBSi$  شد.



شکل ۲۵- (الف) کامپوزیت  $TiO_2/NiCrBSi$  و (ب) کامپوزیت  $TiO_2@Ni-P / NiCrBSi$  (۳۴).

## 6-نتایج

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که روش لحیم کاری نفوذی می‌تواند پوشش‌های کامپوزیتی تقریباً عاری از تخلخل و یکنواخت ایجاد کند که از نظر ساختاری و مکانیکی نسبت به پوشش‌های تولیدشده با روش پاشش حرارتی و روکش کاری لیزری برتری دارند. دمای فرآیند بسته به نوع آلیاژ زمینه در بازه‌ای از ۵۶۰°C برای آلومینیوم تا ۱۱۰۰°C برای آلیاژهای پایه نیکل متغیر است و این ویژگی امکان استفاده از زمینه‌های مختلف را فراهم می‌کند. مهم‌ترین عامل در بهبود کیفیت این پوشش‌ها، استفاده از ذرات تقویت کننده هسته-پوسته است که موجب افزایش ترشوندگی، بهبود اتصال فصل مشترک، کاهش تخلخل و جلوگیری از رشد غیرعادی دانه‌ها می‌شود. نتایج مطالعات متعدد نشان داد پوسته‌های فلزی نظیر  $Ni-P$ ،  $Cu$  و  $Co-P$  با ایجاد سد نفوذی در برابر مهاجرت اتمی  $W$  و  $C$ ، مانع تجزیه تقویت کننده  $WC$  و رشد دانه‌ها شده و موجب افزایش سختی، کاهش ضریب اصطکاک و کاهش نرخ سایش می‌شوند. همچنین استفاده از این ساختارها ساخت برخی کامپوزیت‌های غیرمعمول مانند  $TiO_2/NiCrBSi$  را نیز امکان پذیر کرده است. در مجموع، کاربرد ذرات هسته-پوسته رویکردی مؤثر برای بهبود عملکرد مکانیکی و سایشی پوشش‌های کامپوزیتی ساخته شده می‌باشد.



#### ۴- مراجع

1. Karmakar R, Maji P, Ghosh SK. A Review on the Nickel Based Metal Matrix Composite Coating. *Met Mater Int* [Internet]. 2021 Jul 1 [cited 2024 Jan 8];27(7):2134–45. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12540-020-00872-w>
2. Lu SP, Kwon OY. Microstructure and bonding strength of WC reinforced Ni-base alloy brazed composite coating. *Surf Coatings Technol*. 2002 Apr 1;153(1):40–8.
3. Baghery P, Farzam M, Mousavi AB, Hosseini M. Ni–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear. *Surf Coatings Technol*. 2010 Aug 25;204(23):3804–10.
4. Prajul Raj P, Sridhar R, Pugazhenth R, Anbuhezhiyan G, Ganesh M. Investigating the mechanical properties of tungsten carbide metal matrix composites with Al 6061. *Mater Today Proc* [Internet]. 2023 Apr 3 [cited 2025 Nov 18]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785323016735>
5. Zhang F, Zhao W, Zhang W, Liao Z, Xiang X, Gou H, et al. Microstructure, mechanical properties and wear resistance of rare earth doped WC/steel matrix composites: Experimental and calculations. *Ceram Int* [Internet]. 2023 Jan 15 [cited 2025 Nov 18];49(2):2638–47. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884222034253>
6. Kumar D. Recent advances in tribology of high entropy alloys: A critical review. *Prog Mater Sci* [Internet]. 2023 Jul 1 [cited 2025 Nov 18];136:101106. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0079642523000385>
7. Hameed Sultan MT, Arulvel S, Jayakrishna K. Composite and Composite Coatings: Mechanical and Tribology Aspects. *Composite and Composite Coatings: Mechanical and Tribology Aspects*. CRC Press; 2022. 1–252 p.
8. Gao LX, Liu T, Zhang DQ. Preparation of NiCrBSi-WC brazed coating and its microstructure characteristics. *Surf Interface Anal*. 2013 Mar;45(3):767–72.
9. Salimi A, Sanjabi S. Infiltration brazed core-shell WC@NiP/NiCrBSi composite cladding. *Surf Coatings Technol*. 2018 Oct 25;352:59–73.
10. Rajeshshyam R, Venkatraman R, Raghuraman S. The wear resistant nano composite coating on aluminum alloys by plasma spraying technique – A review. In: *AIP Conference Proceedings* [Internet]. AIP Publishing LLC AIP Publishing; 2020 [cited 2022 Sep 26]. p. 050007. Available from: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0004002>
11. سلیمی ا، سانجایی س. ایجاد پوششهای نانوساختار فوقسخت توسط پودرهای هسته - پوسته، WC - NiP به روش لحیمکاری نفوذی . In: *پانزدهمین همایش علمی دانشجویی مهندسی مواد و متالورژی ایران*. [Internet]. دهمین همایش مشترک و پنجمین کنفرانس بین‌المللی انجمن مهندسی مواد و متالورژی و انجمن علمی ریخته گری ایران; ۱۳۹۶ [cited 2022 Oct 15]. Available from: <https://civilica.com/doc/574556/certificate/print/>
12. Mahdi MS, Sanjabi S. Vacuum brazed Ni-based coating reinforced with core-shell WC@Cu/Co-P. *Surf Coatings Technol* [Internet]. 2022 Oct 25 [cited 2025 Nov 18];448:128920. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897222008416>
13. Datian C, Sujuan Z, Kexing S, Xingxing W, Xiwang Z, Weimin L. Application and research review of cemented carbide heterogeneous brazing coating additive manufacturing. 2022 Jan 27 [cited 2022 Feb 25]; Available from: <https://arxiv.org/abs/2201.11309v1>
14. Sekulić DP. Advances in brazing: Science, technology and applications. *Advances in Brazing: Science, Technology and Applications*. 2013. 1–600 p.
15. Mahdi MS, Sanjabi S. Synthesis and characterization of Ni-based infiltration brazed coating reinforced with Co-P shell-coated WC. *J Alloys Compd* [Internet]. 2025 Jan 5 [cited 2025 Nov 18];1010:177036. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838824036235>
16. Hongbo Ding, Bridgewater N (US). US8445117B2 - Corrosion and wear-resistant claddings - Google Patents [Internet]. [cited 2024 Dec 14]. Available from: <https://patents.google.com/patent/US8445117B2/en?oq=US+8.445%2C117+B2>
17. Puz TE. Development Of A Tungsten Carbide-Nickel Braze Alloy Hardface Coating. 2007;
18. Nouri E. Ni-WC nanocomposite coatings by infiltration brazing. *Tarbiat Modares University(TMU) Faculty of Engineering*; 2016.
19. Cloth-Based Cladding [Internet]. [cited 2022 Feb 21]. Available from: <https://www.kennametal.com/us/en/products/conforma-clad-wear-resistant-coatings/cloth-based-cladding.html>
20. Salimi A. Synthesis of WC-NiP core-shell nanocomposite powder by electroless for fabrication super hard



- coatings. Tarbiyat Modares University (TMU); 2017.
21. Contreras Cuevas A, Bedolla Becerril E, Martínez MS, Lemus Ruiz J. Wettability. In: Metal Matrix Composites [Internet]. Cham: Springer, Cham; 2018 [cited 2024 Sep 6]. p. 7–81. Available from: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-91854-9\\_2](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-91854-9_2)
  22. Rong Zhou, Yehua Jiang DL. The effect of volume fraction of WC particles on erosion resistance of WC reinforced iron matrix surface composites. wear [Internet]. 2003;255(1–6):134–8. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043164803002904>
  23. Brust S, Röttger A, Kimm J, Usta E, Theisen W. Manufacturing of hard composite materials on Fe-base with oxide particles. Key Eng Mater. 2017;742 KEM:106–12.
  24. Dorri Moghadam A, Omrani E, Menezes PL, Rohatgi PK. Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene – A review. Compos Part B Eng. 2015 Aug 1;77:402–20.
  25. Qiu D, Gao Z, Ba X, Wang Z, Niu J. Vacuum brazing of 55 vol.% sicp/zl102 composites using micro-nano brazing filler metal fabricated by melt-spinning. Metals (Basel). 2020;10(11):1–13.
  26. Bao J, Newkirk JW, Bao S. Wear-Resistant WC Composite Hard Coatings by Brazing. J Mater Eng Perform. 2004;13:385–8.
  27. Nouri E. Ni-WC nanocomposite coatings by infiltration brazing [Internet]. Tarbiat Modares University(TMU); 2016 [cited 2024 Dec 14]. Available from: [https://parseh.modares.ac.ir/thesis.php?id=4057134&sid=1&slc\\_lang=fa](https://parseh.modares.ac.ir/thesis.php?id=4057134&sid=1&slc_lang=fa)
  28. Fabrication of TiO<sub>2</sub>/Pt core-shell particles by electroless metal plating. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp. 2014 Apr 20;448:88–92.
  29. Gawande MB, Goswami A, Asefa T, Guo H, Biradar A V, Peng D liang, et al. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. Chem Soc Rev [Internet]. 2015;56–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00343A>
  30. Salimi A, Sanjabi S. Infiltration brazed core-shell WC@NiP/NiCrBSi composite cladding. Surf Coatings Technol [Internet]. 2018 Oct 25 [cited 2025 Nov 18];352:59–73. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897218308004>
  31. Salimi A, Sanjabi S. Influence of Cu shell on the anomalous WC grain growth in Ni-base brazed cladding. Surf Coatings Technol [Internet]. 2019 Feb 25 [cited 2025 Nov 18];360:335–46. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897218314464>
  32. Mirzaei M. Fabrication of Ni-Cu-P nanolayer on TiC particles to enhance the wear properties of the Ni/TiC coating by infiltration brazing [Internet]. Tarbiat Modares University; 2021 [cited 2024 Dec 16]. Available from: <https://ganj.irandoc.ac.ir/#/articles/15000c4e6b2414df223395142339fac6>
  33. احسانی م. ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی هسته-پوسته Ni@rGO/BNi<sub>2</sub> به روش لجم کاری نفوذی و خواص سایشی آن. [Internet]. 1401 [cited 2024 Dec 16]. Available from: <https://ganj.irandoc.ac.ir/#/articles/472b2cda135d990d77d118e2a79896a7>
  34. Mahdich Poureghbali. Fabrication of nickel-based nanocomposite coating by TiO<sub>2</sub>@Ni core-shell nanoparticles using infiltration brazing .pdf. Tarbiat Modares University; 2024.
  35. HUMENIK M, KINGERY WD. Metal-Ceramic Interactions: III, Surface Tension and Wettability of Metal-Ceramic Systems. J Am Ceram Soc [Internet]. 1954 Jan 1 [cited 2022 Nov 7];37(1):18–23. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1151-2916.1954.tb13972.x>



## Effect of Grinding Approaches on the Preparation of Hematite Concentrate

Shayan Navaei<sup>1\*</sup>, Saeed Sheibani<sup>2</sup>, Leila Hoseeini<sup>2</sup>, Nader Esmaeili<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

<sup>2</sup> Fakoor Sanat Tehran Engineering Company, Tehran, Iran.

\*(corresponding author email address: [Shayan.Navaei@ut.ac.ir](mailto:Shayan.Navaei@ut.ac.ir))

**Abstract-** This study investigates the influence of two distinct grinding approaches on the preparation and optimization of hematite concentrate intended for pelletizing, with emphasis on particle size distribution, Blaine number, and morphological evolution. A total of 600 kg of hematite concentrate from the Jalal-Abad deposit (Kerman, Iran) was homogenized and processed using either multi-stage high-pressure grinding rolls (HPGR) or a combined ball mill (BM)–HPGR approach, each applied to approximately 300 kg of material. In the first approach, the concentrate underwent five HPGR passes under controlled moisture and pressure conditions, whereas in the second approach, particles larger than 106  $\mu\text{m}$  were selectively removed, ground in a BM until complete passage below 106  $\mu\text{m}$  was achieved, recombined with the fine fraction, and finally subjected to a single HPGR pass. Particle size distribution was assessed through wet sieve analysis, while specific surface area was evaluated using Blaine air permeability. The results reveal clear distinctions between the two grinding approaches. Multi-stage HPGR grinding generated a broader particle size distribution with  $P_{80}$  and  $P_{60}$  values of 96 and 58  $\mu\text{m}$ , respectively. Conversely, the BM+HPGR approach produced considerably finer and more uniform particles, reflected by significantly lower  $P_{80}$  and  $P_{60}$  values of 57 and 32  $\mu\text{m}$ . Despite the higher Blaine number obtained through HPGR-only grinding (increasing from 741  $\text{cm}^2/\text{g}$  in the feed to 1846  $\text{cm}^2/\text{g}$ ), the second approach achieved a Blaine value of 1670  $\text{cm}^2/\text{g}$  with a more desirable particle size profile. These findings demonstrate that although Blaine number is often regarded as a key indicator of pelletizing performance, it cannot independently predict grinding efficiency or particle size distribution suitability [1]. A sample with a slightly lower Blaine value may still exhibit superior  $P_{80}$  and  $P_{60}$  indices, resulting in improved packing behavior, more efficient balling, and enhanced pellet microstructure. Detailed morphological assessment using FESEM images along with geometric measurements of particles in ImageJ (Fig. 1) provides further insight into the relationship between grinding mechanism and particle characteristics. The initial concentrate contains predominantly spherical particles with smooth surfaces, indicative of minimal mechanical stress during formation. After five HPGR passes, particle morphology shifts dramatically, displaying elongated shapes with sharp edges, cracked surfaces, and serrated fracture features [2, 3]. These characteristics align with the pressure-induced breakage mechanism of HPGR, which promotes micro-crack propagation and intergranular splitting [4]. In contrast, the BM+HPGR sample exhibits finer, non-spherical particles formed through a combination of impact-dominated and compression-driven fracture events [5, 6]. This mixed morphology results in more effective breakdown of coarse particles and increased structural uniformity, consistent with the narrower particle size distribution obtained through wet sieving. Overall, the results confirm that while HPGR grinding is highly effective in generating ultrafine particles and elevating Blaine number, it has a limited role in reducing the coarser fractions that strongly influence  $P_{80}$  and  $P_{60}$ . This explains the modest improvement in particle size indices despite substantial increases in Blaine number. On the other hand, the combined BM+HPGR method significantly enhances particle size uniformity, reduces mean particle size, and promotes a balanced morphology composed of both fractured and elongated particles. These combined effects enhance the formation and quality of green pellets and potentially improve the mechanical properties of indurated pellets in subsequent pelletizing stages. The findings emphasize that optimizing grinding processes for pellet feed preparation requires simultaneous evaluation of particle size distribution, Blaine number, and morphology rather than relying on any single parameter. In particular, incorporating a pre-grinding step to reduce coarse particles can substantially improve the final quality of hematite concentrate, even when the overall Blaine number is lower than that obtained through intensive HPGR treatment alone.

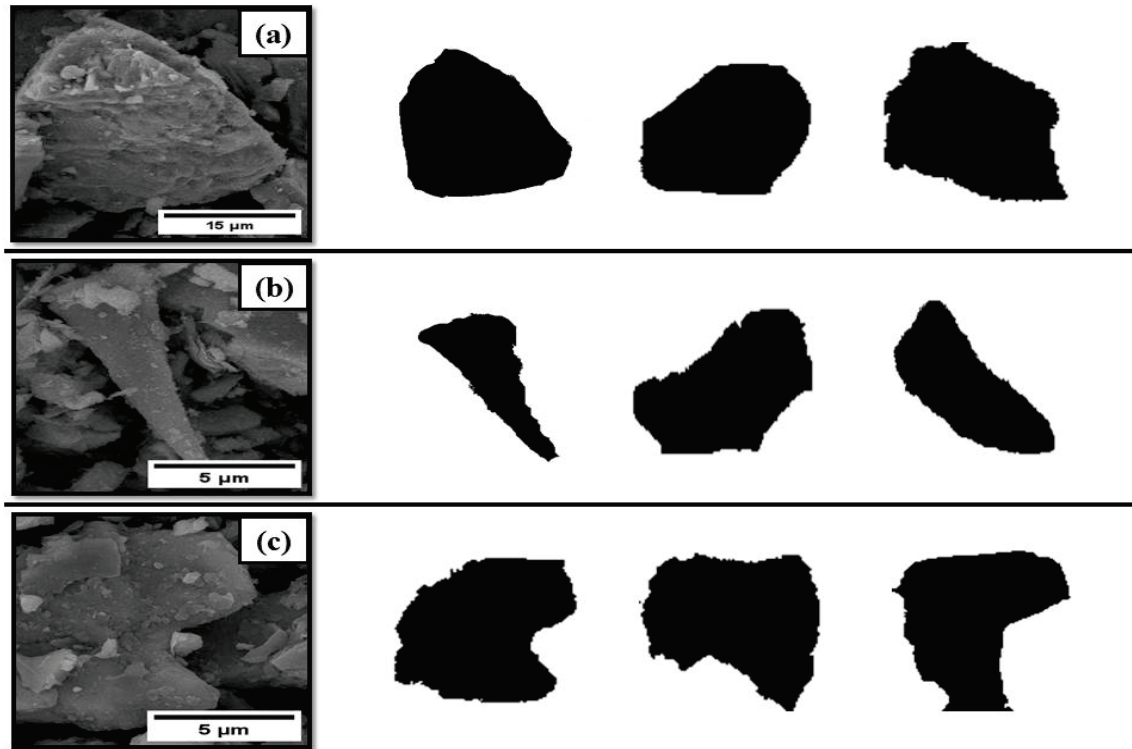


Figure 1. FESEM images and ImageJ analysis results of concentrate particles: (a) initial concentrate, (b) ground with the first approach, and (c) ground with the second approach.

**Keywords** - Grinding, Particle size distribution, Blaine number, Morphology.

#### ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledge the support of this research by the Fakoor Sanat Tehran Engineering Company.

#### REFERENCES

- [1] S. Navaei, M. Ghorbani, S. Sheibani, L. Hosseini, and M. Zare, "A review on hematite concentrate pelletization: effect of process parameters on iron ore pellet quality," *Journal of Materials Research and Technology*, 2025.
- [2] A. Abazarpoor and M. Halali, "Investigation on the particle size and shape of iron ore pellet feed using ball mill and HPGR grinding methods," *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 53, 2017.
- [3] A. Abazarpoor, M. Halali, R. Hejazi, and M. Saghaeian, "HPGR effect on the particle size and shape of iron ore pellet feed using response surface methodology," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol. 127, no. 1, pp. 40-48, 2018.
- [4] P. Pourghahramani and E. Forssberg, "Review of applied particle shape descriptors and produced particle shapes in grinding environments. Part I: Particle shape descriptors," *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, vol. 26, no. 2, pp. 145-166, 2005.
- [5] F. C. Bond, "Crushing and grinding calculations, Part I," *Br. Chem. Eng.*, vol. 6, pp. 378-385, 1961.
- [6] F. C. Bond, "Crushing and grinding calculations Part II," *Brit. Chem. Eng.*, vol. 6, p. 543, 1961.

## بررسی اثر آرایش اکسید ساماریوم و اکسید آنتیموان بر خواص دی الکتریکی و پیزوالکتریکی سرامیک پایه سرب PMN-PZT

پریسا مختاری<sup>۱</sup>، حسین احمدوند<sup>۲</sup>، حمیده شاکری پور<sup>۳</sup>، محسن یزدان مهر<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی دکتری، فیزیک ماده چگال، دانشگاه صنعتی اصفهان دانشکده فیزیک  
۲- دانشیار، فیزیک ماده چگال، دانشگاه صنعتی اصفهان دانشکده فیزیک  
۳- دانشیار، فیزیک ماده چگال، دانشگاه صنعتی اصفهان دانشکده فیزیک  
۴- استادیار، فیزیک ماده چگال، دانشگاه صنعتی مالک اشتر مجتمع علوم کاربردی نوین  
p.mokhtari@ph.iut.ac.ir

### چکیده

در این مقاله سرامیک PMN-PZT با فرمول شیمیایی  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(ZrTi)O_3$  به روش سنتز حالت جامد ساخته شد و به منظور بهبود خواص دی الکتریکی و پیزوالکتریکی از آرایش عناصر ساماریوم و آنتیموان به صورت اکسیدی استفاده شد. نتایج با نمونه بدون آرایش مورد مقایسه قرار گرفتند. قرص‌های سرامیکی در قطر ۱۰ و با ضخامت ۱/۵ میلی متر به روش پرس ایزواستاتیک سرد آماده و در دمای  $1240^\circ C$  پخت شدند. از آنها تست پراش اشعه ایکس گرفته شد. فاز پروسکایت در هر سه ترکیب بدون ناخالصی قابل مشاهده است. تست دی الکتریک از آن‌ها گرفته شد. مقدار ثابت دی الکتریک برای نمونه با آرایش ساماریوم در حدود ۲۰۰۰۰ می‌باشد و برای ترکیب بدون ساماریوم به مقدار ۱۴۰۰۰ کاهش می‌یابد. با افزودن اکسید آنتیموان به مقدار ۱۱۰۰۰ کاهش می‌یابد. میدان وادارندگی برای ترکیب بدون آرایش برابر  $8kV/cm$  و با آرایش ساماریوم و آنتیموان به ترتیب برابر  $7$  و  $6/3$   $kV/cm$  می‌باشد. میزان ضریب پیزوالکتریک که نشان از حساسیت قطعه دارد در ترکیب آرایش یافته با ساماریوم برابر  $400 pC/N$  می‌باشد. در نهایت برای کاربردهای تصویربرداری پزشکی ترکیب همراه با آرایش ساماریوم پیشنهاد می‌گردد.

کلمات کلیدی: سرامیک PMN-PZT، فاز پروسکایت، ضریب پیزوالکتریک، میدان وادارندگی.

### ۱- مقدمه

مواد پیزوالکتریک قطعاتی هستند که می‌توانند تحت تاثیر تنش مکانیکی تولید ولتاژ کنند و یا به طور معکوس توسط یک میدان الکتریکی از خود کرنش نشان دهند. در میان مواد پیزوالکتریک موجود، پروسکایت‌های فروالکتریک بالاترین پاسخ پیزوالکتریک معروف به ضریب  $d_{33}$  را دارند. برای بیش از نیم قرن، گسترده‌ترین سرامیک‌های پیزوالکتریک از نظر تجاری مواد  $Pb(ZrTi)O_3$  اختصاراً PZT هستند که به طور گسترده در حسگرها، میدل‌ها و محرک‌ها استفاده می‌شوند. این دسته از مواد سرامیکی دارای ضریب پیزوالکتریک در حدود  $200 pC/N$ ، تطبیق پذیری خوب برای کاربردها و سهولت پردازش هستند که منجر به استفاده از آنها در طیف وسیعی از محصولات، از میکروسکوپ‌ها تا مسواک‌های برقی ساده شده است [۱-۳].

با این حال این مواد دارای ضرایب پیزوالکتریک پایین‌تری نسبت به ترکیبات بر پایه سرب همانند ریلکسور-فروالکتریک  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Ti)O_3$  اختصاراً PMN-PT هستند. خانواده بلورهای PMN-PT (نیوبات منیزیم سرب-تیتانات سرب) به دلیل ضریب جفت شدگی الکترومکانیکی بسیار بالا، ضریب پیزوالکتریک بالا، کرنش بالا و تلفات دی الکتریک کم شناخته شده است. از بین ترکیبات خانواده PMN-PT ترکیب PMN-PZT که عنصر زیرکونیوم نیز در ساختار آن وجود دارد، با داشتن خواص دی الکتریکی و پیزوالکتریکی مطلوب تر، کاربرد وسیع قطعات پیزوالکتریک در زمینه‌های مختلف را فراهم آورده است [۴-۶].

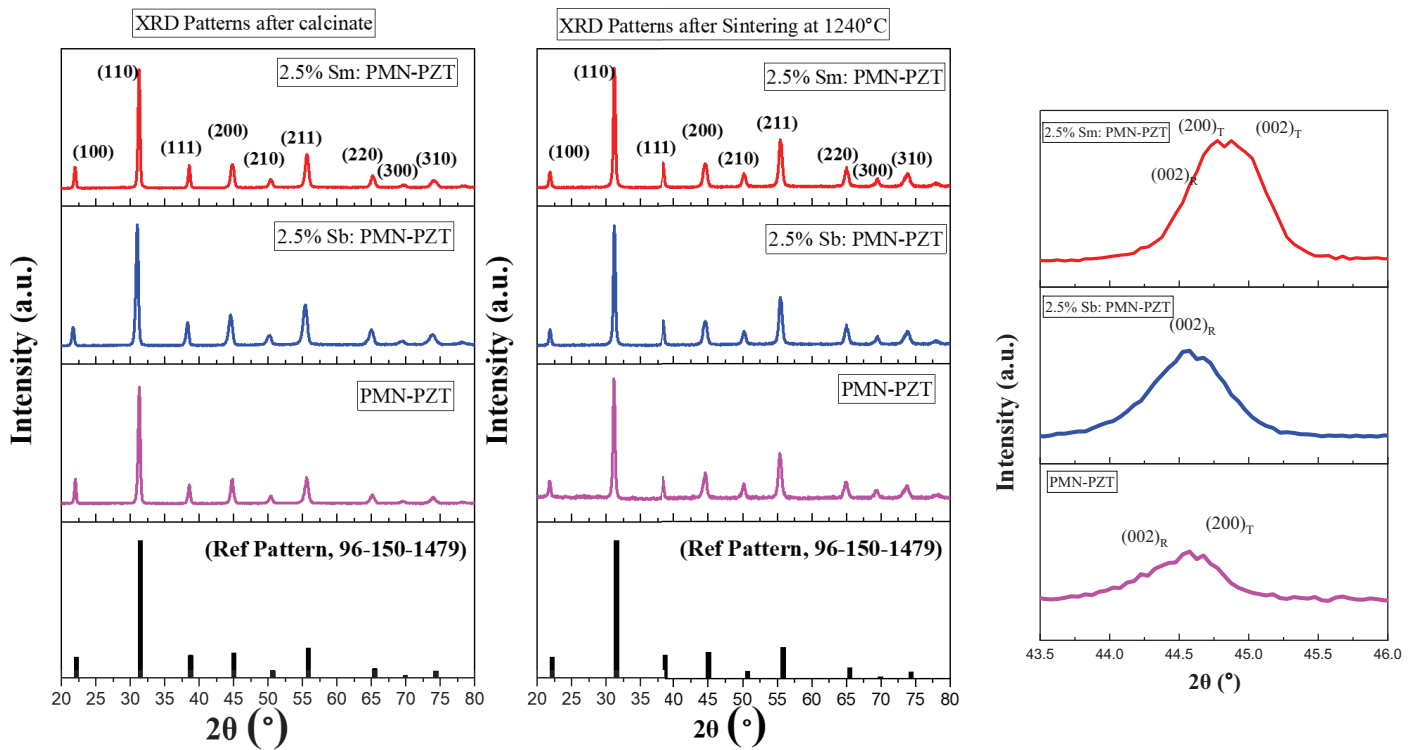
در این پروژه در فاز اولیه، هدف ساخت و بهینه سازی ویژگی‌های قطعات پیزوالکتریک بر پایه ترکیبات جدید PMN-PZT و استفاده از آنها به جای قطعات PZT است. در این فاز ابتدا سنتز پودر اولیه و بعد پرس کردن و تشکیل قرص سرامیک چگال با ویژگی های دی الکتریکی و پیزوالکتریکی بهینه انجام می شود. پژوهشگران در تحقیقات مختلفی به با استفاده از آرایش عناصر مختلف سعی در بهبود خواص دی الکتریکی و پیزوالکتریکی این ترکیبات داشته اند. در این مقاله به بررسی خواص ترکیب PMN-PZT بدون آرایش و آرایش یافته با عناصر ساماریوم (Sm) و آنتیموان (Sb) به صورت اکسیدی پرداخته می شود.

## ۲- روش پژوهش

در این پژوهش روش ساخت سرامیک ها به صورت روش ساخت جامد انتخاب شده است. به این منظور ابتدا پیش ماده های اکسیدی شامل اکسیدسرب، تیتانیوم، منیزیم، زیرکونیوم، به نسبت استوکیومتری مشخص به صورت دقیق توزین می شوند. در مرحله ی بعد پودرها به مدت ۱۲ ساعت درون آسیاب سیاره ای قرار گرفته تا به خوبی با یکدیگر مخلوط شوند. پودر حاصل را بعد از آسیاب سیاره ای درون کوره قرار داده و در دمای ۸۰۰-۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت دو ساعت تکلیس می شود تا فاز اولیه ترکیب شکل بگیرد. بعد از فرایند تکلیس، پودر مورد نظر را مجدداً با آسیاب سیاره ای به مدت ۱۲ ساعت آسیاب کرده تا ذرات ریزتر شوند و برای ساخت قرص آماده شوند. قرص ها به وسیله دستگاه پرس سرد در قطرهای متفاوت ۲۰-۱۰ mm ساخته می شوند. در مرحله ی نهایی قرص ها در دمای مشخص ۱۲۴۰ درجه سانتی گراد پخت می شوند. در این پژوهش استفاده از آرایش عناصر Sm و Sb به منظور بهبود خواص دی الکتریکی و پیزوالکتریکی ترکیبات استفاده شده است و با نمونه بدون آرایش مورد بررسی قرار می گیرد.

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

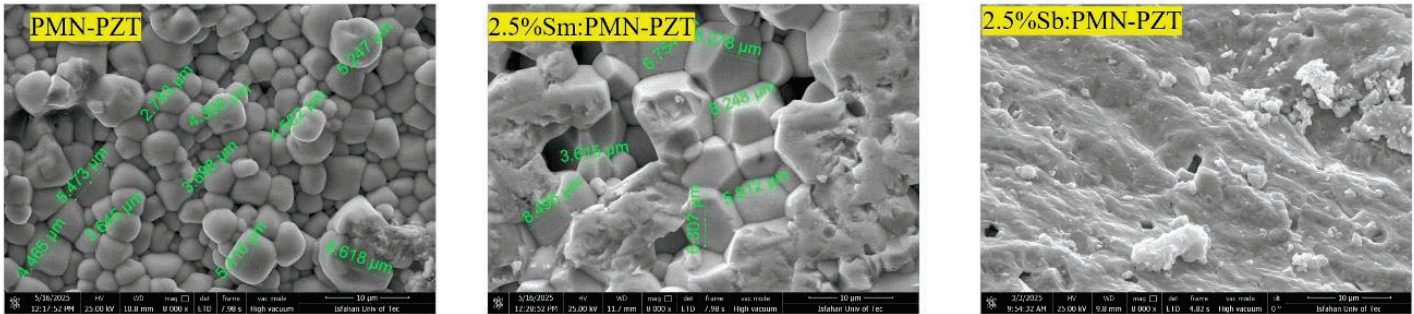
الگوی پراش از سه نمونه PMN-PZT خالص و آرایش یافته با ۲/۵٪ اکسید ساماریوم و اکسید آنتیموان پخت شده در دمای ۱۲۴۰ °C در شکل ۱ قابل مشاهده است. تشکیل شدن فاز پروسکایت برای هر سه ترکیب در دو مرحله کلسینه و زینتر مورد بررسی قرار گرفته است. همانطور که مشاهده می شود مطابق با الگوی پراش کارت استاندارد شماره ۱۴۷۹-۱۵۰-۹۶ هر سه ترکیب دارای فاز پروسکایت هستند و تک فاز می باشند. با افزودن اکسید آنتیموان ترکیب دارای فاز رومبوهدرال می باشد. افزودن ساماریوم موجب دو قله ای شدن پیک ها در زاویه ۴۵ درجه می شود که نشان از تشکیل ساختار تراگونال و رومبوهدرال در این نمونه خواهد شد. این ویژگی منجر به بهبود خواص دی الکتریکی و پیزوالکتریکی این ترکیب می شود. با افزودن آنتیموان، ساختار همان رومبوهدرال خواهد بود و خواص دی الکتریکی و پیزوالکتریکی نمونه تغییر محسوسی نخواهد داشت. [۴]. نتایج مربوط به تست دی الکتریک و پیزوالکتریک از نمونه ها در ادامه بیان خواهد شد.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به سه ترکیب PMN-PZT ، 2.5% Sm PMN-PZT و 2.5% Sb: PMN-PZT بعد از فرآیند کلسینه و زینتر

## مورفولوژی و دانه بندی

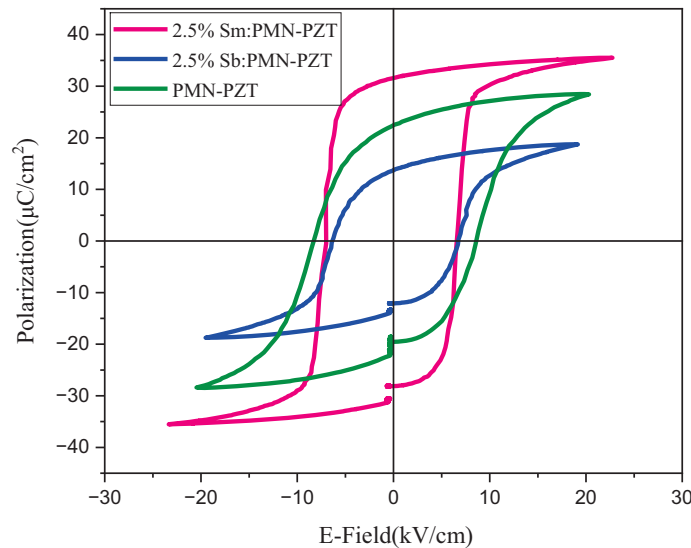
تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سه نمونه بعد از فرآیند زینتر در دمای ۱۲۴۰ درجه سانتی گراد در شکل ۲ قابل مشاهده است. در ترکیب خالص PMN-PZT دانه ها به صورت کروی بوده و محدوده اندازه دانه بین ۲ - ۸ میکرومتر می باشد. سرامیک پکیدیگی بالایی دارد و یکنواختی درون نمونه ها قابل مشاهده است. با افزودن ساماریوم مورفولوژی دانه ها به سمت وجه دار شدن می رود که نشان از کاهش همسانگردی در ذرات را دارد. در این بستره اندکی تخلخل نیز وجود دارد محدود اندازه دانه در حدود ۵- ۱۰ میکرومتر است و دانه ها رشد بیشتری نسبت به نمونه بدون ساماریوم دارند. در نمونه با آلایش آنتیموان همان طور که در تصویر مشخص است دانه ها در یکدیگر ادغام شده اند و یک نوع ذوب شدگی را مشاهده می کنیم. مورفولوژی در این ساختار از حالت دانه ای به سمت رشد پیوسته و ذوب شدگی دانه ها در یک دیگر در سطح سرامیک رفته است. همگنی نیز در نقاط مختلف قابل مشاهده است. در این ترکیب مقدار کمی تخلخل های ریز نیز وجود دارد [۸-۹].



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه های PMN-PZT ، 2.5% Sm PMN-PZT و 2.5 % Sb: PMN-PZT در مقیاس ۱۰ میکرومتر

## خواص دی‌الکتریکی و پیزوالکتریکی

به منظور بررسی خواص دی الکتريکی و پیزوالکتریکی، ابتدا سطح سرامیک ها پولیش شده و توسط چسب نقره الکتروود گذاری می شوند. سپس این قطعات به مدت ۲۰ دقیقه تحت میدان الکتريکی ۲۰ kV/cm به منظور چرخیدن دو قطبی‌های الکتريکی قرار می‌گیرند. اصطلاحاً به این فرآیند، قطبیدگی می‌گویند. در شکل ۳ حلقه پسماند الکتريکی مربوط به سه نمونه قابل مشاهده است. افزودن ساماریوم موجب افزایش قطبش و کاهش میدان وادارنگی شده افزودن آنتیموان موجب کاهش در هر دو کمیت میدان وادارنگی و قطبش شده است. یکی از دلایل آن به مورفولوژی غیر دانه ای ترکیب مرتبط می‌شود. در جدول ۱ نتایج مربوط به بررسی تست پسماند الکتريکی آورده شده است. کاهش میدان وادارنگی محدودیت الکتريکی در پایداری جهت گیری دو قطبی ها ایجاد خواهد کرد [۱۰،۷].

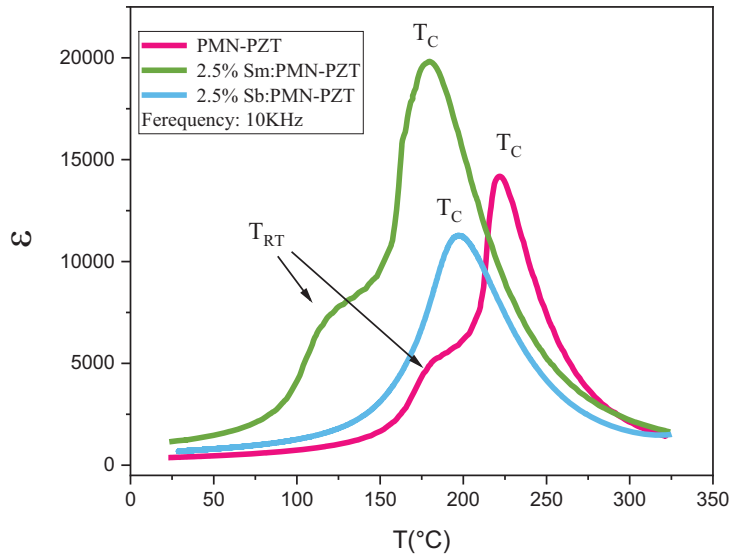


شکل ۳- حلقه پسماند الکتريکی از نمونه های PMN-PZT ، 2.5% Sm PMN-PZT و 2.5 % Sb: PMN-PZT

جدول ۱- جدول مقایسه خواص فروالکتریکی

	$E_c$ (kV/cm)	$E_s$ (kV/cm)	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_s$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
PMN-PZT	8.5	20.40	22.40	28.43
2.5%Sm:PMN-PZT	7	23.30	31.70	35.40
2.5%Sb:PMN-PZT	6.35	19.50	13.56	18.70

نتایج مربوط به تست دی الکتریک در دماهای مختلف در فرکانس ۱۰kHz برای هر سه نمونه جهت مقایسه در شکل ۴ قابل مشاهده است. دمای کوری، دمای گذار فاز از فروالکتریک به پارالکتریک، برای نمونه خالص برابر  $221^\circ\text{C}$  است و با افزودن آلایش ساماریوم و آنتیموان به ترتیب به مقدارهای  $179^\circ\text{C}$  و  $197^\circ\text{C}$  کاهش می یابد. افزودنی ساماریوم به مقدار بیشتری دمای کوری را کاهش داده است. برای دو نمونه خالص و آلایش یافته با اکسید ساماریوم دمای تغییر فاز رومبوهدرال و تتراگونال قابل مشاهده است. اما در نمونه آلایش یافته با اکسید آنتیموان ساختار کاملاً رومبوهدرال می باشد. و تغییرفازی تا قبل از دمای کوری مشاهده نمی شود. ضریب دی الکتریک که معیاری برای سنجش قطبش پذیری در ترکیبات است. با افزودن ساماریوم از مقدار ۱۴۰۰۰ به حدود ۲۰۰۰۰ افزایش داشته است. انتظار داریم در این نمونه میزان ضریب پیزوالکتریکی نیز افزایش داشته باشد که نتایج تست  $d_{33}$  نیز این نتیجه را نشان می دهد. در نمونه آلایش یافته با اکسید آنتیموان ضریب دی الکتریک کاهش یافته و متعاقباً ضریب پیزوالکتریک برای این نمونه نیز کمترین مقدار را دارد. نتایج مربوط به بررسی خواص پیزوالکتریکی در جدول ۳ قبل ملاحظه است. همچنین اطلاعات دقیق مربوط به خواص دی الکتریکی نمونه ها در جدول ۲ آورده شده است. در صورتی که دمای گذار ترکیب پایین تر از  $150^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد باشد ماده خیلی سریع تغییر فاز می دهد و از حالت فروالکتریک به پارالکتریک تبدیل می شود همین امر موجب از بین رفتن دوقطبی ها و دیگر خواص فروالکتریکی ترکیب می شود. بالا بودن دمای کوری در این ترکیب موجب کارایی بیشتر آن در استفاده های صنعتی و پزشکی خواهد شد [۶].



شکل ۴- نمودار ضریب دی الکتریک ا نمونه های PMN-PZT ، 2.5% Sm PMN-PZT و 2.5 % Sb: PMN-PZT در دماهای مختلف.

جدول ۲- جدول مقایسه خواص دی الکتریکی

	$T_c$ (°C)	$\epsilon$
PMN-PZT	221	14200
2.5%Sm: PMN-PZT	179	19896
2.5%Sb: PMN-PZT	197	11286

ضریب پیزوالکتریک  $d_{33}$ ، مقیاسی برای سنجش حساسیت قطعه پیزوالکتریکی و عملکرد آن می باشد.  $d_{33}$  مربوط به سه ترکیب در جدول ۳ آورده شده است. همانطور که انتظار می رود افزودن آنتیموان موجب کاهش ضریب پیزوالکتریک شده و افزودن ساماریوم موجب افزایش آن می شود. علت آن به مورفولوژی دانه ای و وجه دار و وجود همزمان هر دو ساختار تتراگونال و رومبوهدرال در ترکیب مربوط می شود.

جدول ۲- جدول مقایسه ضریب پیزوالکتریک

	$d_{33}$ (pC/N)
PMN-PZT	194
2.5%Sm:PMN-PZT	400
2.5%Sb:PMN-PZT	120



## ۴- مراجع

- [۱] J. Curie and P. Curie, "Development by pressure of polar electricity in hemihedral crystals with inclined faces," *Bull. soc. min. de France*, vol.3, p.90, 1880.
- [۲] S. Katzir, "The discovery of the piezoelectric effect," *The Beginnings of Piezoelectricity: A Study in Mundane Physics*, pp.15–64, 2006 .
- [۳] O. Hamdi, F. Mighri, and D. Rodrigue, "Piezoelectric cellular polymer films: Fabrication, properties and applications," *AIMS Mater. Sci*, vol.5, no.5, pp.845–869, 2018.
- [۴] Z. Ren, "Study of complex ferroelectric and antiferroelectric systems," 2014.
- [۵] F. Ebrahimi. *Piezoelectric Materials and Devices*. Rijeka: IntechOpen, Feb 2013.
- [۶] X. Zhu. *Piezoelectric ceramic materials: processing, properties, characterization, and applications*. Nova Science Publishers, 2010
- [۷] Wang, P., Guo, Q., Li, F., Xia, F., Hao, H., Sun, H., ... & Zhang, S. (2021). Modified Pb (Mg<sub>1</sub>/3Nb<sub>2</sub>/3) O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ceramics with high piezoelectricity and temperature stability. *Journal of the American Ceramic Society*, 104(10), 5127-5137.
- [۸] T. Ogawa, "Piezoelectric materials and devices-practice and applications," 2013.
- [۹] J. S. Wallace, J.-M. Huh, J. E. Blendell, and C. A. Handwerker, "Grain growth and twin formation in 0.74 pmn· 0.26 pt," *Journal of the American Ceramic Society*, vol.85, no.6, pp.1581–1584, 2002
- [۱۰] Wang, C., Ning, L., Wang, M., Li, Y., & Li, F. (2024). Modified Pb (Mg<sub>1</sub>/3Nb<sub>2</sub>/3) O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ceramics with high d<sub>33</sub>, large Q<sub>m</sub> and high T<sub>c</sub>. *Sensors and Actuators A: Physical*, 372, 115361.

## ساخت و مشخصه‌یابی داربست نانوکامپوزیتی پلیمری متشکل از دی‌اکسید تیتانیوم برای

## درمان سرطان پوست

سهیل نظری مقدم<sup>۱</sup>، شیدا لباف<sup>۲</sup>، مریم کرباسی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری مهندسی پزشکی- بیومواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- دانشیار- مهندسی پزشکی- بیومواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- استادیار- شناسایی مواد- دانشگاه صنعتی اصفهان

snazarimoghaddam@gmail.com

## چکیده

این مطالعه به ساخت نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان-دی‌اکسید تیتانیوم برای کاربردهای بالقوه در درمان سرطان پوست می‌پردازد. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ابتدا از طریق روش سنتز سبز تهیه شدند و سپس با نانوالیاف تولیدشده به روش الکتروریسی ترکیب گردیدند تا ساختاری یکنواخت از نظر مورفولوژیکی ایجاد شود. داربست‌های حاصل پاسخ فوتوترمال مطلوبی تحت تابش نور NIR نشان دادند و همچنین از خواص مکانیکی و تخریب‌پذیری مناسبی برخوردار بودند. افزودن داروی ضدسرطان تأثیر قابل توجهی بر عملکرد زیستی نمونه‌ها داشت و پروفایل رهایش کنترل‌شده‌ی دارو را ممکن ساخت. داربست‌های نانوکامپوزیتی توسعه‌یافته پتانسیل امیدبخشی برای درمان مؤثر و موضعی سرطان پوست از خود نشان دادند.

کلمات کلیدی: سرطان پوست، سنتز سبز، فوتوترمال، رهایش دارو

## ۱- مقدمه

سرطان پوست یکی از شایع‌ترین و جدی‌ترین بدخیمی‌ها در سراسر جهان است که به دلیل افزایش بروز و پیچیدگی درمان، به‌عنوان یک چالش عمده در حوزه سلامت جهانی شناخته می‌شود [۱، ۲]. درمان‌های متداول، از جمله شیمی‌درمانی، جراحی و پرتودرمانی، معمولاً با محدودیت‌هایی مانند سمیت غیرانتخابی، نرخ بالای عود بیماری و کارایی پایین در رسانش دارو مواجه هستند [۳، ۴]. از این رو، توسعه‌ی مواد پیشرفته و روش‌های درمانی موضعی برای بهبود نتایج درمانی ضروری است.

نانوفناوری به‌عنوان بستری نویدبخش در درمان سرطان مطرح شده است و مزایایی همچون رسانش هدفمند دارو، درمان فوتوترمال و اثرات ضدباکتریایی را ارائه می‌دهد [۵]. در میان انواع مختلف نانومواد، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌دلیل ویژگی‌های فتوکاتالیستی، زیست‌سازگاری، پایداری شیمیایی و پتانسیل بالا در درمان‌های مبتنی بر نور، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند [۶، ۷]. روش سنتز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نیز نقش مهمی در تعیین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و زیستی آن‌ها ایفا می‌کند.

روش الکتروریسی یکی از تکنیک‌های کارآمد برای ساخت سازه‌های نانوالیافی با ساختار متخلخل در هم‌پیوسته است که جنبه‌هایی از ماتریکس خارج‌سلولی را شبیه‌سازی کرده و سطح ویژه‌ی بالایی برای بارگذاری دارو و چسبندگی سلولی فراهم می‌آورد [۸]. ترکیب پلی‌کاپرولاکتون و کیتوزان ساختاری با خواص بهبودیافته ایجاد می‌کند، زیرا استحکام مکانیکی پلی‌کاپرولاکتون را با زیست‌سازگاری و آبدوستی کیتوزان ترکیب کرده و این کامپوزیت را برای مهندسی بافت‌های مرتبط با پوست و سامانه‌های دارورسانی مناسب می‌سازد [۹، ۱۰].

پژوهش حاضر بر ساخت و مشخصه‌یابی نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان-دی‌اکسید تیتانیوم حاوی داروی ضدسرطان برای درمان سرطان پوست متمرکز است. با ترکیب اثرات فوتوترمال نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و خواص آنتی‌اکسیدانی، ضدالتهابی

و ضدسرطانی دارو، این مطالعه درصدد توسعه‌ی داربست نانوکامپوزیتی چندکاره‌ای است که توانایی بهبود درمان موضعی، مؤثر و زیست‌سازگار سرطان را داشته باشد.

## ۲- روش پژوهش

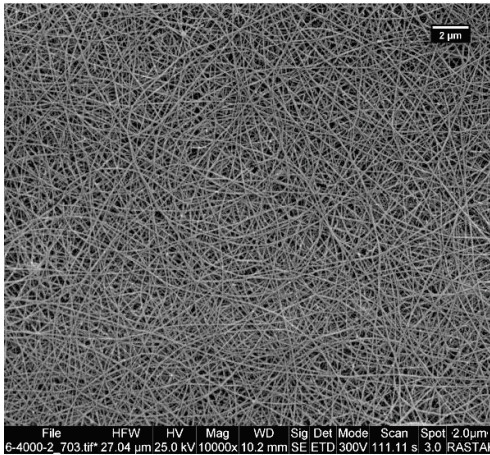
نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم از طریق روش سنتز سبز و با استفاده از عصاره آلئوئورا به‌عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده تولید شدند. داربست‌های نانوالیافی با استفاده از ترکیب پلیمرهای پلی‌کاپرولاکتون و کیتوزان به روش الکتروریسی تهیه گردیدند. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و دارو ضد سرطان سپس در غلظت‌های بهینه به ترکیب افزوده شدند و پارامترهای الکتروریسی به‌منظور تولید لایه‌های نانوالیافی یکنواخت تنظیم شدند.

مورفولوژی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، داربست و توزیع الیاف آن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. ره‌ایش دارو از داربست‌ها با بهره‌گیری از طیف‌سنجی UV-Vis اندازه‌گیری شد تا عملکرد سامانه‌ی دارورسانی ارزیابی گردد. ارزیابی‌های زیستی شامل آزمون‌های سمیت‌زایی سلولی با استفاده از سلول‌های فیبروبلاست (L929) و بررسی اثر ترکیبی درمان فوتوترمال و ره‌ایش دارو بر سلول‌های ملانوم به‌منظور بررسی کارایی درمانی بود. این رویکرد امکان ارزیابی جامع عملکرد داربست، ره‌ایش دارو و پتانسیل ضدسرطانی را فراهم ساخت.

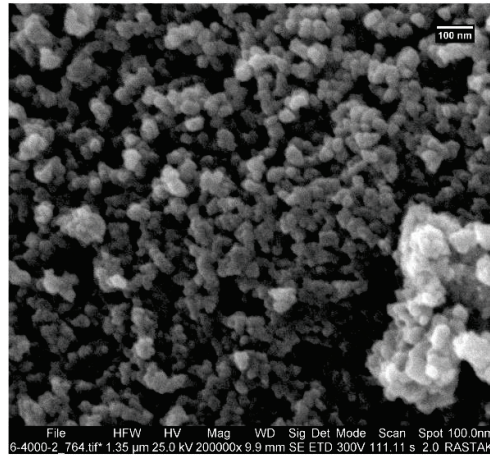
## ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

مورفولوژی سطحی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم که به روش سنتز سبز، تولید شدند و نانوالیاف الکتروریسی شده پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان با و بدون نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ (الف) نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد که مورفولوژی تقریباً کروی و نسبتاً یکنواختی را دارند که اندازه نانوذرات زیر ۵۰ نانومتر است. در شکل ۱ (ب و ج) هر دو نمونه دارای ساختار نانوالیافی یکنواخت، بدون گره و صاف است. میانگین قطر الیاف در هر دو نمونه‌ی پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان و نمونه حاوی دی‌اکسید تیتانیوم کمتر از ۱۰۰ نانومتر است که نشان‌دهنده‌ی تشکیل موفق الیاف در مقیاس نانو است. افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تنها تغییر جزئی در ضخامت الیاف ایجاد کرد بدون آن‌که یکنواختی ساختار را مختل سازد. مورفولوژی همگن مشاهده شده در نمونه‌ی حاوی دی‌اکسید تیتانیوم نشان‌دهنده‌ی توزیع مناسب نانوذرات درون ماتریس پلیمری است که تأیید می‌کند پارامترهای الکتروریسی به‌خوبی برای کاربردهای زیست‌پزشکی بهینه‌سازی شده‌اند.

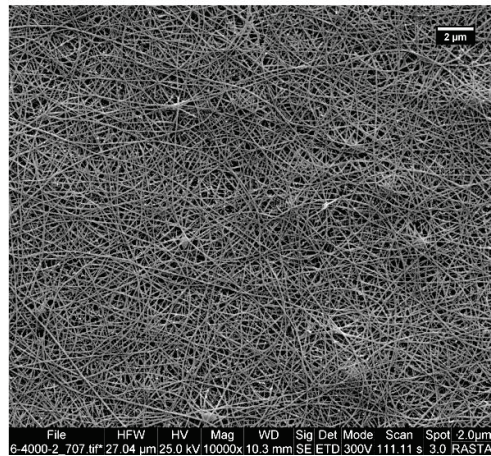
(ب)



(الف)



(ج)



شکل ۱- تصاویر SEM از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، (ب) نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان و (ج) نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم.

رفتار رهایش دارو از داربست‌های الکترورسی شده پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان و پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان-دی‌اکسید تیتانیوم در محلول بافر فسفات (PBS) در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد و در بازه‌های زمانی ۱، ۸، ۲۴ و ۴۸ ساعت مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار دارو آزاد شده با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis اندازه‌گیری شد که هر دو داربست الگوی رهایش تدریجی و پایدار دارو را در طول زمان نشان دادند. حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم سبب کاهش جزئی در سرعت رهایش نسبت به داربست پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان شد که احتمالاً به دلیل برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و مولکول‌های دارو است که موجب پایداری بیشتر دارو درون ماتریس نانوالیافی می‌شود.

سمیت‌زایی داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان، پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان-دی‌اکسید تیتانیوم و پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان-دی‌اکسید تیتانیوم-دارو ضد سرطان با استفاده از آزمون MTT بر روی سلول‌های فیبروبلاست L929 مورد بررسی قرار گرفت. تمامی داربست‌ها پس از ۲۴ و ۴۸ ساعت زنده‌مانی سلولی بالایی (>۹۰٪) نشان دادند که بیانگر غیرسمی بودن

آن‌هاست. افزودن دی‌اکسید تیتانیوم و دارو موجب بهبود اندک در زنده‌مانی سلولی نسبت به داربست پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان شد. این نتایج نشان می‌دهد که تمامی داربست‌ها زیست‌سازگار بوده و برای کاربردهای پوستی مناسب هستند.

اثر درمانی داربست پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان-دی‌اکسید تیتانیوم-دارو ضد سرطان بر سلول‌های ملانوما (B16F10) نیز پس از ۴۸ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. سه شرایط درمانی شامل: درمان لیزری (اثر فوتوترمال)، رهایش دارو، و ترکیب رهایش دارو همراه با درمان لیزری ارزیابی شدند. درمان لیزری به‌تنهایی زنده‌مانی سلولی ملانوما را به حدود ۷۳٪، رهایش دارو به‌تنهایی به حدود ۶۲٪، و درمان ترکیبی به حدود ۴۲٪ کاهش داد. این نتایج نشان می‌دهد که ترکیب رهایش دارو و درمان لیزری بیشترین اثر ضدملانوما را ایجاد کرده است.

در نتیجه، داربست‌های الکترورسی شده پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و دارو با موفقیت ساخته و مشخصه‌یابی شدند. تحلیل‌های SEM مورفولوژی یکنواخت نانوالیاف با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر را تأیید کرد. مطالعات رهایش دارو نشان داد که دارو به‌طور مؤثر بارگذاری شده و تحت شرایط فیزیولوژیکی آزاد می‌شود. آزمون‌های MTT بر روی سلول‌های فیبروبلاست L929 نشان داد که تمامی داربست‌ها، از جمله نمونه‌های حاوی دی‌اکسید تیتانیوم و دارو، غیرسمی هستند. پتانسیل درمانی نیز بر روی سلول‌های ملانوم B16F10 ارزیابی شد، که در آن ترکیب رهایش دارو و درمان لیزری (اثر فوتوترمال) موجب کاهش چشمگیر زنده‌مانی سلولی نسبت به هر یک از درمان‌ها به‌صورت مجزا گردید. در مجموع، این نتایج پتانسیل بالای داربست‌های پلی‌کاپرولاکتون-کیتوزان-دی‌اکسید تیتانیوم-دارو ضد سرطان را به‌عنوان بستری زیست‌سازگار و کارآمد برای درمان هم‌افزایانه‌ی سرطان پوست برجسته می‌سازد.

#### ۴- مراجع

۱. Khan, N.H., et al., *Skin cancer biology and barriers to treatment: Recent applications of polymeric micro/nanostructures*. Journal of advanced research, 2022. **36**: p. 223–247.
۲. Khayyati Kohnehshahri, M., et al., *Current status of skin cancers with a focus on immunology and immunotherapy*. Cancer Cell International, 2023. **23**(1): p. 174.
۳. Orthaber, K., et al., *Skin cancer and its treatment: novel treatment approaches with emphasis on nanotechnology*. Journal of nanomaterials, 2017. **2017**(1): p. 2606271.
۴. Zeng, L., et al., *Advancements in nanoparticle-based treatment approaches for skin cancer therapy*. Molecular Cancer, 2023. **22**(1): p. 10.
۵. Liu, H., et al., *Nanomaterials-based photothermal therapies for antibacterial applications*. Materials & Design, 2023. **233**: p. 112231.
۶. Behnam, M.A., et al., *The application of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles in the photo-thermal therapy of melanoma cancer model*. Iranian journal of basic medical sciences, 2018. **21**(11): p. 1133.
۷. Ahmed, R.M. and I. Hasan, *A review on properties and applications of TiO<sub>2</sub> and associated nanocomposite materials*. Materials Today: Proceedings, 2023. **81**: p. 1073–1078.
۸. Su, W., et al., *Electrospinning and electrospun polysaccharide-based nanofiber membranes: A review*. International Journal of Biological Macromolecules, 2024. **263**: p. 130335.
۹. Asghari, F., et al., *Hybrid PCL/chitosan-PEO nanofibrous scaffolds incorporated with A. euchroma extract for skin tissue engineering application*. Carbohydrate polymers, 2022. **278**: p. 118926.
۱۰. Díez-Pascual, A.M. and A.L. Díez-Vicente, *Electrospun fibers of chitosan-grafted polycaprolactone/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) blends*. Journal of Materials Chemistry B, 2016. **4**(4): p. 600–612.

## قابلیت‌های نانوذرات‌های سرامیکی در برداشت انرژی توسط مبدل‌های منعطف نانوالیاف هیبریدی پلیمر-سرامیک

حمید اصفهانی<sup>۱</sup>، فاطمه یوسفی<sup>۲</sup>، حسین علی بخشی<sup>۲</sup>، عطیه السادات سردی<sup>۳</sup>

۱- دانشیار، مهندسی مواد (عضو هیات علمی)، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

۲- دانش آموخته مقطع دکتری مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

۳- دانشجوی مقطع دکتری مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

h.esfahani@basu.ac.ir

### چکیده

امروزه با محدود شدن منابع سوخت فسیلی، مواد پیشرفته قادر به برداشت انرژی از منابع تجدیدپذیر توسعه یافته‌اند. این پژوهش قابلیت روش الکترورسی برای ساخت داربست‌های نانوساختار منعطف هیبرید پلیمر-سرامیک بررسی می‌کند. نانوذرات  $Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$ ،  $CoFe_2O_4$  و  $MoS_2$  به ترتیب به عنوان نانوذرات‌های<sup>۱</sup> پیزوالکتریک<sup>۲</sup>، مغناطیس و تریبووالکتریک<sup>۳</sup> به الیاف<sup>۴</sup> PVDF اضافه شدند. نتایج نشان داد که نانوذرات‌ها به خوبی در درون الیاف توزیع شدند. خلوص و حضور ترکیب نانوذرات‌ها اثبات شد. اثر نانوذرات‌ها بر فاز فعال الکتریکی بتا زمینه PVDF ارزیابی شد. حضور نانوذرات سرامیکی موجب افزایش فاز بتا شدند. نانوذرات  $Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$  باعث تولید ۲۱۵۰ میلی ولت انرژی الکتریکی در اثر اعمال ۰/۹۸ N نیرو متناوب شد. نانوذرات  $CoFe_2O_4$  موجب افزایش  $7^{\circ}C$  دمای داربست تحت ۲ دقیقه میدان مغناطیس متناوب شد. نانوذرات  $MoS_2$  با تماس با الکتروود با بار مخالف (پلی آمید ۶) توانست ۱۵۰ میلی ولت انرژی الکتریکی تولید کند.

کلمات کلیدی: الکترورسی، برداشت انرژی، سرامیک، نانوذرات‌ها

### ۱- مقدمه

با افزایش آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از توسعه مواد و صنایع مختلف و با افزایش تقاضا برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی با توسعه منابع انرژی تجدیدپذیر از سوی دیگر، بهره‌گیری از سایر منابع انرژی مانند نور، صدا، حرکت و گرما توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۱]. در این مسیر سه حوزه مهم مهندسی سهم دارند، برداشت، انتقال و ذخیره انرژی. در این میان برداشت انرژی فرایند است شامل جمع‌آوری انرژی از منابع محیطی مانند نور خورشید، گرما، ارتعاشات و امواج صوتی برای تولید برق است، که معمولاً در مقادیر کوچک مقیاس طراحی و استفاده می‌شود. این فرایند به خصوص برای تامین انرژی دستگاه‌های الکترونیکی کوچک و بدون باتری یا با باتری‌های با عمر طولانی در نظر گرفته می‌شود، مانند حسگرهای بی‌سیم، دستگاه‌های پوشیدنی، و میکروکنترلرهای دارای مصرف پایین [۲]. با توجه به طراحی ماده و سیستم منبع اولیه انرژی، از ژنراتورهای مختلفی برای برداشت انرژی استفاده می‌شود. در میان آن‌ها نانوذرات‌ها به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد دارای بهره‌وری بیشتری در تولید انرژی الکتریکی دارند. نانوذرات‌ها قادر هستند انرژی را از منابع مختلف جمع‌آوری و به انرژی الکتریکی تبدیل کنند [۳].

1 - Nanogenerator

2 - Piezoelectric

3 - Triboelectric

4 - Poly(vinylidene fluoride)

بر اساس منبع اولیه انرژی، نانوذراتورها به دسته‌های مختلف طبقه بندی می‌شوند. نانوذراتورهای پیزوالکتریک با تغییر شکل مکانیکی، انرژی الکتریکی تولید می‌کنند. نانوذراتورهای تریبولکتریک با تماس و جدایش مکرر دو سطح با ویژگی‌های الکتریکی مخالف که جلیه‌جایی الکترون ایجاد می‌کند، انرژی الکتریکی تولید می‌کنند. نانوذراتورهای مغناطیسی با دریافت میدان مغناطیسی و اتلاف حرارت در اثر چرخه‌های مغناطش قادر به تولید گرما هستند [۴].

مواد و روش‌های گوناگونی برای توسعه سیستم‌های برداشت انرژی توسط نانوذراتورها کامپوزیتی معرفی شده است. در میان روش‌های تولید مواد نانوکامپوزیت، روش الکترورسی<sup>۱</sup>، روشی کارآمد در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی است [۵]. این روش شامل فرایند تولید الیاف نازک (در محدود نانومتر تا میکرومتر) از پلیمرهاست که با استفاده از میدان الکتریکی قوی بین محلول یا مذاب پلیمر و محیط اطراف اتفاق می‌افتد. از مزایای این روش امکان افزودن و یا رشد درجا نانوذرات سرامیکی و فلزی در میان الیاف است. طرحواره این فرایند در شکل ۱-الف نمایش داده شده است. بنابراین به کمک این روش امکان ساخت تجهیزات برداشت انرژی حاوی انواع نانوذراتور وجود دارد [۶].



شکل ۱- (الف) طرحواره فرایند الکترورسی و (ب) بخش‌های مختلف دستگاه الکترورسی مورد استفاده در این پژوهش.

در این مقاله قابلیت روش الکترورسی در تولید سه داربست نانوالیاف هیبرید از پلیمر PVDF حاوی نانوذراتورهای سرامیکی بررسی می‌شود. در داربست نخست برای برداشت انرژی مکانیکی و تبدیل آن به انرژی الکتریکی از نانوذرات  $Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$  به عنوان نانوذراتور پیزوالکتریک استفاده شده است. در داربست دوم برای تولید گرما از میدان مغناطیسی متناوب از نانوذرات  $CoFe_2O_4$  به عنوان نانوذراتور مغناطیسی استفاده شد. در آخرین داربست برای تولید انرژی الکتریکی از نانوذراتورهای تریبولکتریک  $MoS_2$  استفاده شد.

## ۲- روش پژوهش

داربست‌های منعطف حاوی نانوذرات  $MoS_2$  و  $CoFe_2O_4$ ،  $Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$  به روش الکترورسی سنتز شدند. تصویر دستگاه الکترورسی مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱-ب نشان داده شده است. کدگذاری، ترکیب و شرایط الکترورسی برای ساخت داربست‌های الکترورسی هیبریدی در جدول ۱ بیان شده است. در هر سه داربست مقدار نانوذراتور، ۱ درصد وزنی هر داربست در نظر گرفته شده است.

<sup>1</sup> - Electrospinning

جدول ۱- کدگذاری، ترکیب و شرایط الکترونیسی برای ساخت داربست‌های الکترونیسی هیبریدی برای برداشت انرژی

کد داربست	ترکیب		شرایط الکترونیسی	
	پلیمر	سرامیک - نانوذرات (۱ درصد وزنی)	ولتاژ (kV)	فاصله (cm)
ESEH-1	PVDF	Pb(Zr <sub>0.58</sub> Ti <sub>0.42</sub> )O <sub>3</sub>	۲۵	۱۰
ESEH-2	PVDF	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	۲۵	۱۲
ESEH-3	PVDF	MoS <sub>2</sub>	۲۲/۵	۱۵

برای بررسی ریزساختار و ترکیب شیمیایی داربست‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM<sup>1</sup>؛ مدل MIRA3 T-Scan) مجهز به طیف‌سنج پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDS<sup>2</sup>) استفاده شد. به‌منظور بررسی شناسایی فازهای موجود در پلیمر از آزمون اسپکترومتری مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR<sup>3</sup>) مدل Spectrum 65 perkin Elmer استفاده شد. ضریب دی‌الکتریک داربست‌ها با استفاده از دستگاه LCR Meter Precision متر مدل Victoria در فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز اندازه‌گیری شد. ثابت دی‌الکتریک با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد. که در آن C ظرفیت خازن، A مساحت الکتروده، d فاصله بین الکترودها است و  $\epsilon_0$  ثابت گذردهی در خلأ است [۷].

$$k = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (\text{رابطه ۱})$$

برای بررسی رفتار نانوذرات پیزوالکتریک از اعمال نیروی ۰/۹۸ نیوتن با فرکانس ۵ هرتز استفاده شد. برای اندازه‌گیری ولتاژ خروجی از اسیلوسکوپ مدل Hantek DSO2D15 استفاده شد. میدان مغناطیسی متناوب برای بررسی رفتار نانوذرات مغناطیس به کمک دستگاه با توان ۱/۳۵ کیلووات، فرکانس ۳۸۰ کیلوهرتز و شدت میدان ۳ kA/m تولید شد [۴]. تغییرات دما به کمک دماسنج مادون قرمز مدل FLIRTG267 اندازه‌گیری شد. برای بررسی رفتار نانوذرات ترایوالکتریک از الکتروده با بار مخالف از جنس Polyamide 6 (PA6) استفاده شد. اندازه‌گیری ولتاژ خروجی از اسیلوسکوپ مدل Hantek DSO2D15 استفاده شد.

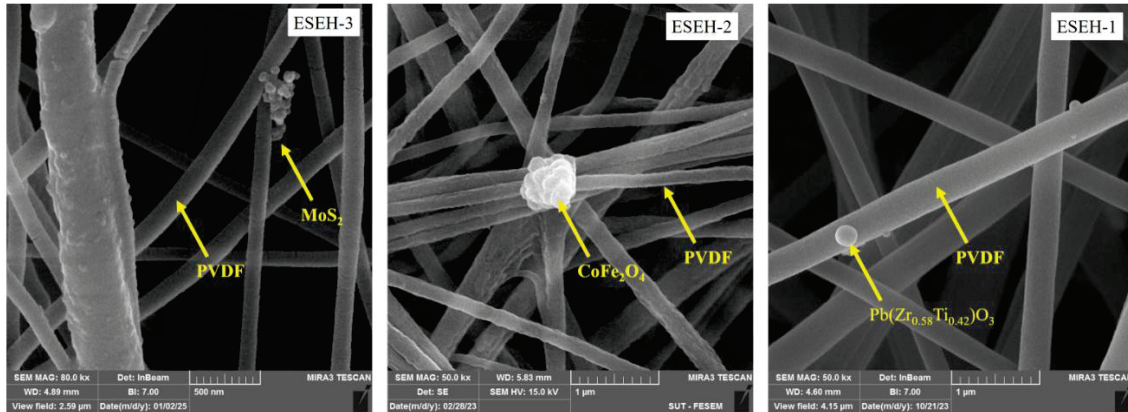
### ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

به منظور بررسی حضور و توزیع نانوذرات‌های سرامیکی در زمینه الیاف داربست PVDF، تصاویر FESEM تهیه شد. شکل ۲ نشان می‌دهد که در هر سه داربست، نانوذرات Pb(Zr<sub>0.58</sub>Ti<sub>0.42</sub>)O<sub>3</sub>، CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و MoS<sub>2</sub> به خوبی در داربست حضور دارند. محل قرارگیری نانوذرات در عملکرد تبدیل انرژی بسیار موثر است. به‌طور کلی نانوذرات سرامیکی در درون الیاف پلیمری قرار می‌گیرند و یا به صورت متصل به دیواره طولی الیاف و یا محل تقاطع چند الیاف قرار می‌گیرند. علاوه بر این تجمع نانوذرات به صورت آگلومره نیز بر توانایی تبدیل انرژی اثر گذار است چراکه آگلومراسیون باعث افت سطح ویژه نانوذرات می‌شود و به تبع بر ضریب بهره‌وری مبدل انرژی اثر منفی می‌گذارد [۸]. در داربست ESEH-1 نانو ذره Pb(Zr<sub>0.58</sub>Ti<sub>0.42</sub>)O<sub>3</sub> در درون الیاف PVDF قرار گرفته است. در حالیکه در دو داربست دیگر نانوذرات CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و MoS<sub>2</sub> به صورت آگلومره در محل تقاطع الیاف PVDF قرار گرفته‌اند.

<sup>1</sup> Field emission scanning electron microscope

<sup>2</sup> - Energy Dispersive spectrometer

<sup>3</sup> - Fourier transform infrared spectrometer



شکل ۲- تصاویر FESEM از داربست‌های الکتروسی هیبریدی برای برداشت انرژی.

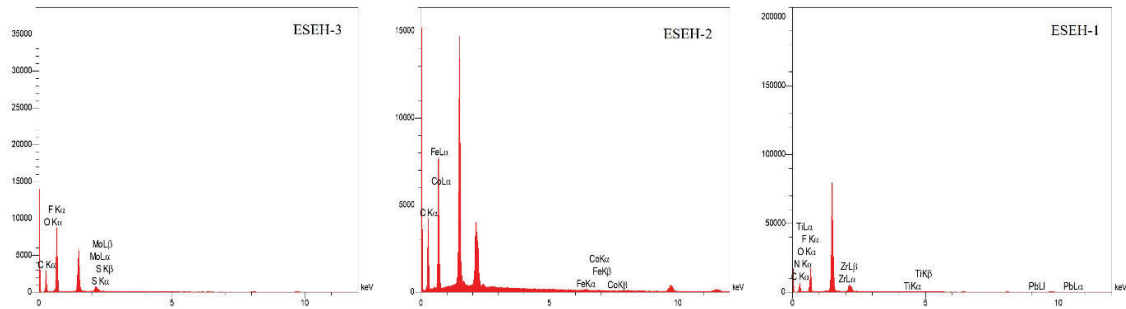
تصاویر ریزساختار داربست‌ها نشان داد که حضور نانوذرات بر قطر الیاف PVDF اثر گذار هستند. مقدار متوسط قطر الیاف محاسبه شد و نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان داد که حضور نانوذرات  $Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$  در الیاف باعث افزایش قطر لیف شد. از طرفی آگلومراسیون نانوذرات  $CoFe_2O_4$  و  $MoS_2$  موجب کاهش متوسط قطر الیاف شد. شایان ذکر است در داربست ESEH-3 یک لیف دیده می‌شود که قطر آن از متوسط داربست بسیار بیشتر است. این به این دلیل است که حین فرایند الکتروسی نانوذرات  $MoS_2$  در درون جت پلیمر قرار می‌گیرند و با افزایش دی الکتریک محلول الکتروسی، نیروی کششی توسط میدان الکتریکی قادر به غلبه بر آن جت برای کشش بیشتر نیست. لذا لیفی با قطر بیشتر تشکیل می‌شود [۹]. صرف نظر از این موضوع داربست ESEH-3 کمترین متوسط قطر الیاف را دارد.

جدول ۲- متوسط قطر الیاف، مقدار فاز بتا و ضریب دی‌الکتریک داربست‌های الکتروسی هیبریدی برای برداشت انرژی

کد داربست	نانوژنراتور	متوسط قطر الیاف (nm)	تخلخل (%)	مقدار فاز بتا (%)	دی الکتریک
ESEH-1	$Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$	$240 \pm 15$	$64 \pm 5$	۸۲	۶/۲۴
ESEH-2	$CoFe_2O_4$	$180 \pm 18$	$57 \pm 2$	۹۶	۰/۲۶۵
ESEH-3	$MoS_2$	$240 \pm 90$	$68 \pm 3$	۹۷	۵/۶۳

علاوه بر قطر الیاف، درصد تخلخل داربست نیز بر عملکرد فرایند تبدیل انرژی اثرگذار است. تخلخل‌های باز درون داربست مسیره‌های لازم برای ورود و توزیع انرژی از منبع اولیه را فراهم می‌کنند. این امر در کاربردهایی نظیر برداشت انرژی از آکوستیک بسیار مهم است. در هر صورت، محصولات الکتروسی شده به داربست‌های بسیار متخلخل شناخته می‌شوند. درصد تخلخل محاسبه شده (جدول ۲) نشان می‌دهد که داربست ESEH-2 کمترین میزان تخلخل را دارد، اما مقدار تخلخل در هر سه داربست بیشتر از ۵۵٪ است که تایید کننده سنتز داربست بسیار متخلخل است.

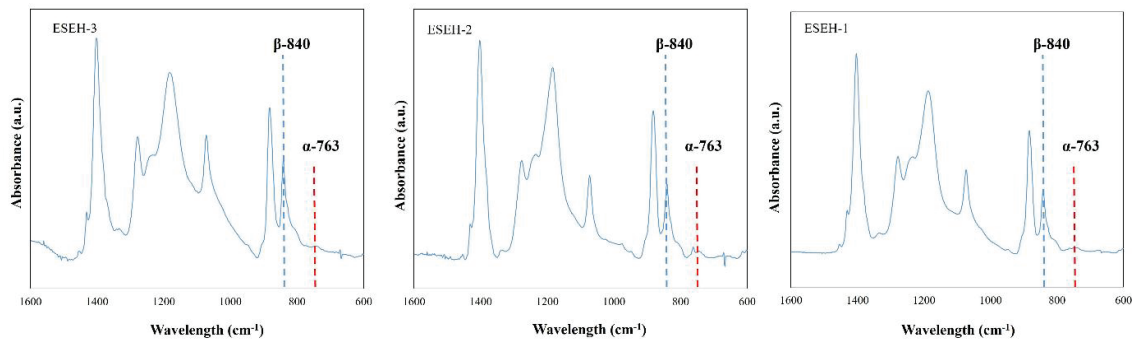
برای اطمینان بیشتر از حضور نانوذرات و آگاهی از ترکیب شیمیایی داربست‌ها، طیف EDS از داربست‌ها تهیه شد. شکل ۳ طیف EDS سطحی از داربست‌ها را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که جنس الیاف از PVDF است چراکه حضور عناصر C، F، O مشاهده شد. علاوه بر این در داربست ESEH-1 عناصر Pb، Ti، Zr و O مشاهده شدند که موید تشکیل نانوذرات  $Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$  در الیاف PVDF است. حضور عناصر Fe، Co، O در داربست ESEH-2 و حضور عناصر Mo و S در داربست ESEH-3 بیانگر تشکیل به ترتیب نانوذرات  $CoFe_2O_4$  و  $MoS_2$  در میان الیاف PVDF است. همچنین طیف‌های EDS خلوص داربست‌ها را تایید کردند چراکه عنصری دیگر مربوط به فاز و ترکیب دیگر شناسایی نشد.



شکل ۳- طیف EDS از داربست‌های الکتروسی هیبریدی برای برداشت انرژی.

فاز بتا ( $\beta$ ) در PVDF یک فاز حیاتی و فعال الکتریکی است که به خاطر خواص الکتریکی-زیستی‌اش شناخته می‌شود [۱۰]. این فاز معمولاً به دلیل تغییر شکل مکانیکی یا شرایط اعمال نیروی خارجی خاص مانند کشش، فشار بالا، یا سردسازی کنترل شده مذاب پلیمر به وجود می‌آید. فاز بتا از نظر قطبی بودن منحصر به فرد است که به PVDF اجازه می‌دهد تا رفتار پیزوالکتریک را نشان دهد. حضور فاز بتا برای کاربرد PVDF در حسگرها و سیستم‌های منعطف میدل انرژی بسیار مهم است. بنابراین بسیار ضروری است تا مقدار فاز بتا در سه داربست سنتز شده بررسی شود. برای این منظور طیف FTIR در حالت جذب از سه نمونه تهیه شد. شکل ۴ طیف FTIR در حالت جذب در محدوده فرکانس ۶۰۰ تا ۱۶۰۰ معکوس سانتی‌متر را نشان می‌دهد. ارتعاشات در اعداد موج در  $1178$  و  $976, 791, 763$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به فاز آلفا و بتا با عدد موج  $840$   $\text{cm}^{-1}$ ، همچنین  $1272, 1162$  و  $1400$  مربوط به فاز بتا است. با توجه به رابطه ۲ درصد فاز بتا ( $F(\beta)$ ) در هر ترکیب قابل تعیین است. همچنین تأیید شد که به غیر از فاز آلفا و بتا، فاز دیگری از PVDF تشکیل نشده است.

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{A_{\beta} + 1.26A_{\alpha}} \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$



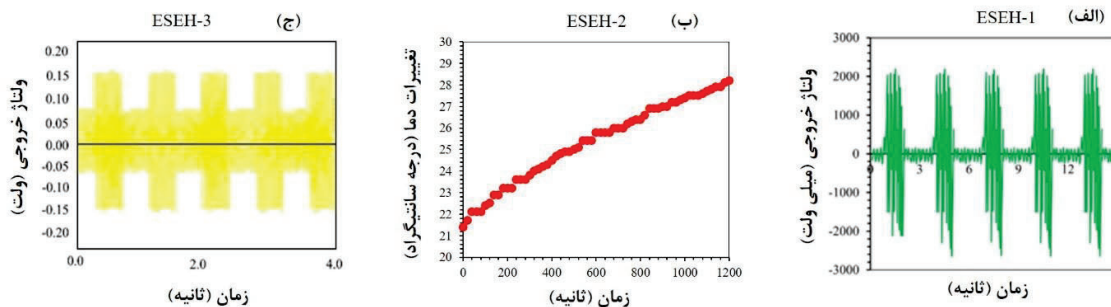
شکل ۴- طیف FTIR حالت جذب از داربست‌های الکتروسی هیبریدی برای برداشت انرژی.

در جایی که  $A_{\alpha}$  و  $A_{\beta}$  به ترتیب مقدار جذب در عدد موج  $842$   $\text{cm}^{-1}$  و  $765$   $\text{cm}^{-1}$  برای فاز بتا و آلفا هستند. درصد فاز بتا محاسبه شده برای داربست‌های هیبریدی در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان داد که مقدار فاز بتا در داربست ESEH-1 کمترین مقدار است. از طرف دیگر مقدار بالای فاز بتا در دو داربست دیگر (بالای ۹۵ درصد) بیانگر فعالیت زیاد الکتریکی این داربست‌ها است. به طور کلی فرایند الکتروسی منجر به افزایش مقدار فاز بتا می‌شود. در حین فرایند الکتروسی، نیروی الکتریکی وارد شده بر قطره پلیمر باعث کشش زنجیره مولوکول‌های PVDF شده و در نتیجه آرایش اتم‌های F و H پیرامون زنجیره کربن تغییر می‌یابد. از طرف دیگر حضور نانوذرات سرمایی بر افزایش مقدار فاز بتا اثرگذار هستند. سازوکار به این گونه

است که بارالکتریکی منفی در سطح نانوذرات باعث می‌شود تا نیروی الکترواستاتیکی مخالف بر اتم‌های F وارد شود، در نتیجه برای حفظ تعادل بار الکتریکی، اتم‌های F با دور شدن از نانوذرات و قرارگیری در وجه مخالف زنجیره PVDF موجب تقویت فاز بتا می‌شوند. قرار گیری نانوذرات در حالت آزادانه در درون الیاف بسیار بیشتر از حالت آگلومراسیون موجب تقویت فاز بتا می‌شود [۴]. در هر حال مقدار فاز بتا بیشتر موجب بهبود رفتار فروالکتریکی و بلورینگی بیشتر پلیمر می‌شود که در انتقال انرژی الکتریکی و هدایت گرمایی بسیار موثر تر از فاز آلفا عمل خواهد کرد.

در کنار فاز بتا و توانایی هر یک از نانوذرات در برداشت انرژی، رفتار دی‌الکتریک داربست نیز باید بررسی شود چراکه در تبدیل‌های انرژی الکتریکی اتلاف انرژی از طریق دی‌الکتریک قابل بحث است [۱۱]. مقدار ضریب دی‌الکتریک داربست‌ها در فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز اندازه‌گیری شد و در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان داد که داربست ESEH-2 کمترین مقدار ضریب دی‌الکتریک (۰/۲۶۵) را دارد. در هر صورت مقدار ضریب دی‌الکتریک PVDF کمتر از نانوذرات سرامیکی است. با افزودن نانوذراتورها به داربست، ضریب دی‌الکتریک افزایش می‌یابد.

در نهایت توانایی نانوذرات  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ ،  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{MoS}_2$  در داربست‌های منعطف سنتز شده برای ایجاد رفتار نانوذراتر بتا به ترتیب در سه حوزه تولید الکتريسته به کمک پیزوالکتریک، تولید گرما به کمک میدان مغناطیس متناوب و تولید الکتريسته به کمک تریپوالکتریک بررسی شد. شکل ۵-الف ولتاژ خروجی از داربست منعطف PVDF حاوی نانوذرات  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$  را نشان می‌دهد. در اثر اعمال نیروی مکانیکی متناوب ۰/۹۸ نیوتن به داربست ESEH-1 حدود ۲۱۵۰ میلی‌ولت ولتاژ خروجی در حالت مدار باز مشاهده شد. تکرارپذیری ولتاژ خروجی در ضربات بعدی بیانگر پایداری سیستم در تبدیل انرژی مکانیکی به الکتریکی است. نانوذرات  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$  که رفتار پیزوالکتریک دارند با قرارگیری در درون الیاف PVDF ژنراتورهای فعال الکتریکی ایجاد کردند که در اثر ضربه مکانیکی توانستند انرژی مکانیکی را به انرژی الکتریکی تبدیل کنند. شکل ۵-ب تغییرات دمای ثبت شده از داربست ESEH-2 در مدت زمان ۱۲۰۰ ثانیه قرارگیری در معرض میدان مغناطیس متناوب را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که داربست فوق‌قادر به افزایش دما حدود ۷ درجه سانتیگراد در این مدت و صرفاً تولید شده از ۱۰ میلی‌گرم از داربست است. این تغییرات گرمایی به قدری قابل توجه است که می‌توان از آن در درمان سرطان به روش هایپرترمیای مغناطیسی<sup>۱</sup> استفاده نمود [۱۲]. در هر حال حضور نانوذرات مغناطیسی  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  درون الیاف PVDF نقش مهمی در تولید گرما داشتند. نانوذرات فوق‌با رفتار ابر پارامغناطیس<sup>۲</sup> موجب شدند تا تحت میدان مغناطیسی متناوب، مغناطش و از دست دادند مغناطش را بارها تجربه کنند و در نتیجه با هر بار تکرار حلقه مغناطیسی فوق، اتلاف گرمایی ایجاد شود [۱۳]. در نهایت شکل ۵-ج ولتاژ خروجی از داربست منعطف PVDF حاوی نانوذرات  $\text{MoS}_2$  را نشان می‌دهد. این داربست با تماس با الکتروود با بار مخالف (پلی آمید ۶) توانست در هر بار تماس حدود ۱۵۰ میلی‌ولت انرژی الکتریکی تولید کند. تکرارپذیری در تولید ولتاژ خروجی تایید کننده پایداری سیستم بود.

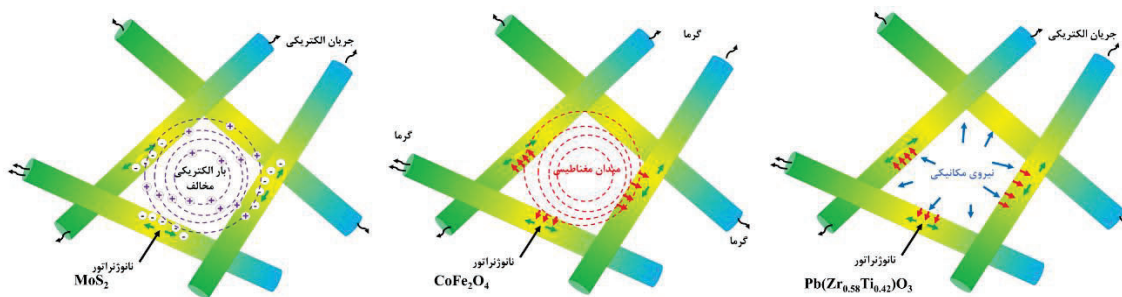


<sup>1</sup> -Magnetic hyperthermia treatment

<sup>2</sup> -Superparamagnetic

شکل ۵- طرحواره از نقش نانوذرات  $\text{MoS}_2$  و  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$  در داربست‌های الکترونیسی هیبریدی برای برداشت انرژی به ترتیب (الف) تولید الکتريسته به کمک پیزوالکتریک، (ب) تولید گرما به کمک مغناطیس متناوب و (ج) تولید الکتريسته به کمک تریپوالکتریک.

سازوکار نانوذرات  $\text{MoS}_2$  و  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$  در داربست‌های منعطف سنتز شده برای ایجاد رفتار نانوذرات در شکل ۶ بیان شده است. در داربست ESEH-1 انرژی مکانیکی به دیواره الیاف PVDF وارد می‌شود. تغییر فرم الاستیکی در دیواره PVDF باعث می‌شود تا نیروی لازم برای تحریک نانوذرات  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$  از طریق کرنش زمینه PVDF احاطه کننده نانوذرات فراهم شود. نانوذرات  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$  انرژی مکانیکی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. جریان الکتريسته از طریق زمینه الیاف PVDF به بیرون از داربست منتقل می‌شود. نقش فاز بتا الیاف PVDF در این مرحله بسیار مهم است. در داربست ESEH-2 نانوذرات مغناطیسی  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  درون الیاف PVDF رفتار ابر پارامغناطیس موجب شدند تا با بارها تجربه کردن مغناطش و از دست دادن مغناطش تحت میدان مغناطیسی متناوب، انرژی گرمایی تولید کنند. نقش فاز بتا الیاف PVDF در این مرحله برای انتقال گرما به طریق سازوکار رسانش بسیار مهم است چراکه فاز بتا با بلورینگی بیشتر در ساختار الیاف، شرایط برای هدایت گرمایی را فراهم می‌کند. در آخر، نانوذرات  $\text{MoS}_2$  در فرایند تریپوالکتریک در مقابل بارالکتروستاتیک مخالف توانایی ایجاد جریان الکتريسته در زمینه الیاف PVDF دارند. جریان الکتريسته از طریق زمینه الیاف PVDF به بیرون از داربست منتقل می‌شود. نقش فاز بتا الیاف PVDF در این مرحله بسیار مهمی دارد. نتایج نشان داد که ۹۷ درصد از فاز زمینه PVDF متعلق به فاز بتا بود که در انتقال الکتريسته به روش رسانش نقش پر رنگی دارد.



شکل ۶- طرحواره از نقش نانوذرات سرامیکی در داربست‌های الکترونیسی هیبریدی برای برداشت انرژی.

در نهایت به عنوان نتیجه‌گیری کلی باید اشاره شود که روش الکترونیسی روشی نوین و کارآمد در تولید داربست‌های منعطف، متخلخل، کامپوزیتی در مقیاس نانو است. نتایج نشان داد که با کمک روش الکترونیسی می‌توان به راحتی نانوذرات سرامیکی را در الیاف پلیمری تعبیه نمود و در کاربردهای برداشت انرژی استفاده نمود. در این مقاله صرفاً به عنوان مثال، توانایی نانوذرات  $\text{MoS}_2$  و  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$  در داربست‌های منعطف PVDF برای ایجاد رفتار نانوذرات به ترتیب در سه حوزه تولید الکتريسته به کمک پیزوالکتریک، تولید گرما به کمک مغناطیس متناوب و تولید الکتريسته به کمک تریپوالکتریک اثبات شد.

#### ۴-مراجع

- 1- T. Xiao, X. Li, Zh. Liu, B. Lu, J. Zhai, "The nanoscale modulation of interlayer space in two-dimensional nanoclay membranes for osmotic energy conversion", *Journal of Membrane Science*, 695 (2024) 122456.
- 2- S. Sekhar Nath, I. G. Patil, P. Sundriyal, "Material extrusion of electrochemical energy storage devices for flexible and wearable electronic applications", *Journal of Energy Storage*, 79 (2024) 110129.



- 3- W. Sun, G. Ji, J. Chen, D. Sui, J. Zhou, J. Huber, "Enhancing the acoustic-to-electrical conversion efficiency of nanofibrous membrane-based triboelectric nanogenerators by nanocomposite composition", *Nano Energy*, 108 (2023) 108248.
- 4- H. Alibakhshi, H. Esfahani, E. Sharifi, "In-situ formation of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  within electrospun PVDF scaffolds to achieve a high  $\beta$  content and high magnetic hyperthermia ability", *Ceramics International*, 50(5) (2024) 8017-8029.
- 5- H. Esfahani, R. Jose, S. Ramakrishna, "Electrospun Ceramic Nanofiber Mats Today: Synthesis, Properties, and Applications", *Materials*, 10 (11) (2017), p. 1238
- 6- S. Osali, Y. Ghiyasi, H. Esfahani, R. Jose, S. Ramakrishna, "Electrospun nanomembranes at the liquid-liquid and solid-liquid interface - A review, " *Materials Today*, 67 (2023) 151-177.
- 7- F. Yousefi, H. Esfahani, "Flexible and ferroelectric electrospun PVDF- non-stoichiometric PZT nanogenerators (PENGs) membranes for low-frequency acoustic energy harvesting", *Ceramics International*, 50 (24, Part A) (2024) 53171-53182.
- 8- Q. Huang, F. Zhu, F. Xiao, G. Zhang, H. Hou, J. Bi, Sh. Yan, H. Hao, "Construction of PVDF-HKUST-1/ $\text{BiVO}_4$  hybrid electrospun flexible fiber membrane for enhanced piezo-photocatalytic reduction performance of Cr(VI) ", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 693 (2024) 134046.
- 9- A. Sultana, M. M. Alam, P. Sadhukhan, U. K. Ghorai, S. Das, T. R. Middy, D. Mandal, "Organo-lead halide perovskite regulated green light emitting poly (vinylidene fluoride) electrospun nanofiber mat and its potential utility for ambient mechanical energy harvesting application", *Nano Energy*, 49 (2018) 380–392.
- 10- D. Prasad Pabba, B.V. Bhaskara Rao, A. Thiam, M. Praveen Kumar, R.V. Mangalaraja, R. Udayabhaskar, R. Aepuru, A. Thirumurugan, "Flexible magnetoelectric PVDF– $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fiber films for self-powered energy harvesters", *Ceramics International*, 49(19) (2023) 31096-31105.
- 11- J. Khaliq, D. Bayle Deutz, J. Alfonso Caraveo Frescas, P. Vollenberg, T. Hoeks, S. van der Zwaag, P. Groen, "Effect of the piezoelectric ceramic filler dielectric constant on the piezoelectric properties of PZT-epoxy composites", *Ceramics International*, 43(2) (2017) 2774-2779.
- 12- S. Samadzadeh, M. Babazadeh, N. Zarghami, Y. Pilehvar-Soltanahmadi, H. Mousazadeh, "An implantable smart hyperthermia nanofiber with switchable, controlled and sustained drug release: Possible application in prevention of cancer local recurrence", *Materials Science & Engineering C*, 118 (2021) 111384.
- 13- Fatemeh Sadat Sajadifar, Hamid Esfahani, "Enhanced magnetic hyperthermia ability of electrospun PVDF scaffolds by incorporation of bimetallic borates magnetic nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 635 (2025) 173617.

## بررسی تاثیر دما بر الکترووینینگ کبالت در محیط سولفات با جریان پالس معکوس

سعید محمودی حسین آبادی<sup>۱</sup>، ترانه دوستی<sup>۲</sup>، اسکندر کشاورز علمداری<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳- استاد تمام و عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: alamdari@aut.ac.ir

## چکیده

در این پژوهش، فرآیند الکترووینینگ کبالت در محیط سولفات با استفاده از جریان پالس معکوس مورد بررسی قرار گرفت. هدف مطالعه، ارزیابی تأثیر دما بر بازده جریان، ولتاژ سلول، مصرف انرژی ویژه و کیفیت رسوب بود. نتایج نشان داد که افزایش دما از ۲۵ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد موجب بهبود قابل توجه تحرک یونی، کاهش مقاومت اهمی و افزایش بازده جریان از ۶۸/۲ تا ۸۹/۶ درصد شد. در این شرایط، ولتاژ سلول کاهش یافته و مصرف انرژی ویژه به حداقل مقدار خود، ۲/۶۳ kWh/kg، رسید. با افزایش دما به ۸۰ درجه سانتی‌گراد، واکنش جانبی احیای هیدروژن شدت یافت و بازده جریان کاهش پیدا کرد. در نتیجه، دمای بهینه برای الکترووینینگ کبالت در محیط سولفات با جریان پالس معکوس حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد تعیین شد.

کلمات کلیدی: الکترووینینگ کبالت، جریان پالس معکوس، بازده جریان، تأثیر دما

## ۱- مقدمه

کبالت یکی از فلزات حیاتی در صنایع پیشرفته امروزی است و به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود، کاربرد گسترده‌ای در فناوری‌های نوین دارد. از جمله مهم‌ترین این کاربردها می‌توان به استفاده در تولید باتری‌های قابل شارژ، به ویژه باتری‌های لیتیوم-یونی، آلیاژهای فوق‌دما برای موتورهای جت و توربین‌های گازی، کاتالیست‌ها و مواد مغناطیسی اشاره کرد. خواص نظیر پایداری حرارتی بالا، مقاومت عالی در برابر خوردگی و ویژگی‌های مغناطیسی برجسته، این فلز را به عنصری کلیدی در فناوری‌های انرژی پاک و صنایع پیشرفته تبدیل کرده است [۱، ۲]. بیشتر تولید جهانی کبالت به صورت محصول جانبی از استخراج نیکل و مس حاصل می‌شود. کشورهایی مانند جمهوری دموکراتیک کنگو، زامبیا، کانادا و استرالیا سهم عمده‌ای از تولید جهانی این فلز را در اختیار دارند. تمرکز منابع کبالت در چند کشور خاص، موجب شکل‌گیری وابستگی صنعتی جهانی به این مناطق شده و از این رو، امنیت تأمین پایدار کبالت به یکی از چالش‌های راهبردی برای زنجیره تأمین جهانی فناوری‌های نو تبدیل گردیده است. بر اساس پیش‌بینی‌ها، تا سال ۲۰۳۰ میزان تقاضای جهانی کبالت نسبت به سال ۲۰۲۲ تقریباً دو برابر خواهد شد و به حدود ۴۰۰ هزار تن در سال خواهد رسید [۳]. رشد سریع صنعت خودروهای برقی مهم‌ترین عامل این افزایش تقاضاست. به دنبال آن، تولید کبالت نیز با سرعت قابل توجهی در حال افزایش است. تولید کبالت فلزی معمولاً از طریق فرایند الکترووینینگ در محیط‌های سولفاتی انجام می‌شود، زیرا این محیط از نظر پایداری و بازدهی الکتروشیمیایی مناسب‌تر است. در این فرایند، یون‌های دوظرفیتی کبالت ( $Co^{2+}$ ) در سطح کاتد احیا شده و به کبالت فلزی تبدیل می‌شوند. هم‌زمان، واکنش احیای یون‌های هیدروژن نیز ممکن است رخ دهد که منجر به تولید گاز هیدروژن می‌گردد و بازده جریان را کاهش می‌دهد. از سوی دیگر، در آند، واکنش اکسایش آب سبب تولید گاز اکسیژن و یون‌های هیدروژن می‌شود که افت pH محلول را در پی دارد. کاهش pH موجب افزایش تمایل واکنش جانبی احیای هیدروژن شده و باعث کاهش کیفیت رسوب کبالت و بازده جریان می‌شود [۴-۷].

در این پژوهش از روش الکترووینینگ پالس معکوس (Pulse Reverse Electrowinning) برای استخراج فلز کبالت استفاده شده است. در این روش، جریان الکتریکی به صورت تناوبی جهت خود را تغییر می‌دهد؛ به این معنا که در بخش عمده‌ی چرخه،

جریان در جهت مستقیم اعمال می‌شود تا یون‌های کبالت روی سطح کاتد رسوب کنند، و در بازه‌های کوتاه معکوس، جهت جریان برعکس می‌شود تا سینتیک احیای هیدروژن کند تر شده و همچنین یون های  $Co^{3+}$  تجمع یافته در اطراف آند به  $Co^{2+}$  تبدیل گردند. با وجود مطالعات متعددی که در زمینه الکتروپلینگ کبالت با جریان مستقیم انجام شده، تأثیر پارامترهای مختلف بر فرایند الکتروپلینگ پالس معکوس هنوز بررسی نشده است. دما یکی از عوامل کلیدی در فرآیندهای الکتروشیمیایی است، زیرا بر تحرک یون‌ها، هدایت الکتروولیت، سرعت واکنش‌ها و در نهایت بر بازده جریان و کیفیت رسوب تأثیر مستقیم دارد. افزایش یا کاهش دما می‌تواند تعادل میان واکنش‌های اصلی و جانبی را تغییر دهد و به همین دلیل، درک رفتار سیستم در دماهای مختلف برای طراحی بهینه فرآیند ضروری است. بنابراین، در این پژوهش به بررسی اثر دما بر فرایند الکتروپلینگ کبالت با جریان پالس معکوس پرداخته می‌شود تا ارتباط میان پارامترهای حرارتی، بازده جریان و ویژگی‌های رسوب فلزی به صورت دقیق‌تر تبیین گردد.

## ۲- روش پژوهش

برای انجام فرآیند الکتروپلینگ کبالت، از یک سلول آزمایشگاهی با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر از جنس پریکس استفاده شد. این سلول دارای درپوشی بود که سه شکاف برای قرارگیری الکترودها در فاصله‌ی ثابت ۱/۵ سانتی‌متر تعبیه شده بود که دارای دو آند و یک کاتد بود. الکترودها کاتد از ورق فولاد زنگ‌نزن (۳۱۶) با ابعاد ۵×۵ سانتی‌متر و سطح مؤثر ۲۵ سانتی‌متر مربع در هر طرف بود تهیه شد. پیش از هر آزمایش، سطح کاتد برای زدودن چربی‌ها و آلودگی‌ها در محلول سود ۵ درصد (NaOH) تمیز و سپس با آب مقطر شسته شد. برای آند نیز از ورق‌های آلیاژ سرب با همان ابعاد استفاده گردید. الکتروولیت مورد استفاده از ترکیب سولفات کبالت هفت‌آبه ( $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ )، اسید بوریک ( $H_3BO_3$ ) و سولفات سدیم ( $Na_2SO_4$ ) با گرید صنعتی تهیه شد. بر اساس نتایج آزمایش‌های اولیه، ترکیب بهینه محلول شامل ۵۰ گرم بر لیتر یون کبالت، ۱۰ گرم بر لیتر اسید بوریک و ۳۵ گرم بر لیتر سولفات سدیم تعیین شد. محلول‌ها با استفاده از آب دی‌یونیزه آماده گردیدند تا از وجود ناخالصی‌های یونی جلوگیری شود.

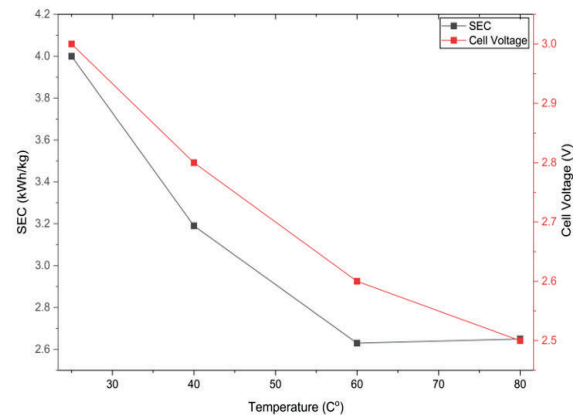
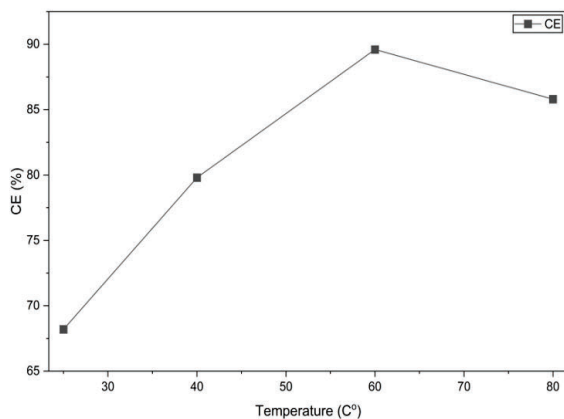
در تمام آزمایش‌ها، چگالی جریان در مقدار ثابت ۲۵۰ آمپر بر متر مربع نگه‌داشته شد که در مطالعات مقدماتی به‌عنوان مقدار بهینه برای دستیابی به بازده بالا و حداقل واکنش‌های جانبی مشخص شده بود. مقدار pH محلول در سطح ۴ الی ۵ تنظیم و در طول فرآیند ثابت نگه‌داشته شد تا شرایط الکتروشیمیایی پایدار و قابل مقایسه حفظ شود. برای اندازه‌گیری تغییر جرم کاتد، پیش و پس از هر آزمایش، نمونه‌ها با ترازوی دیجیتال مدل AND FX-300i با دقت سه رقم اعشار توزین شدند. منبع تغذیه مورد استفاده، یک رکتیفایر پالسی مدل (SL20/30PRC) ساخت شرکت IPC Silicon، ایران بود که توانایی تأمین جریان ۰ تا ۲۰ آمپر و ولتاژ ۰ تا ۳۰ ولت را داشت. داده‌های مربوط به ولتاژ و جریان توسط دستگاه ADAM-4017P جمع‌آوری و به صورت پیوسته ثبت می‌شد. این داده‌ها از طریق رابط ADAM-4561 به رایانه منتقل می‌گردید. دمای محلول در حین آزمایش‌ها توسط هیتراسیتیر آزمایشگاهی (ALPHA) کنترل می‌شد تا دمای سیستم در محدوده تعیین‌شده باقی بماند. تمام آزمایش‌ها به صورت بچ (batch) و به مدت زمان سه ساعت انجام شدند. پس از پایان هر آزمایش، کاتدها با آب دی‌یونیزه شسته شده و به مدت یک ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شدند.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

به منظور بررسی و مقایسه اثر دما بر فرایند الکتروپینینگ کبالت در محیط سولفات، آزمایش‌ها در مدت زمان ۳ ساعت، رژیم پالس معکوس ۹۹ به ۱ ثانیه و دانسیته جریان  $250 \text{ A/m}^2$  و در چهار دمای ۲۵، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. شاخص‌های اصلی عملکرد شامل بازده جریان، ولتاژ مصرفی سلول و مصرف انرژی ویژه اندازه‌گیری و نتایج آن در جدول ۱ و شکل ۱ ارائه گردیده است.

جدول ۱- نتایج آزمایشات انجام شده در دماهای مختلف.

آزمایش	دما (C°)	بازده جریان (%)	ولتاژ مصرفی سلول (V)	مصرف انرژی ویژه (kWh/kg)
۱	۲۵	۶۸/۲	۳	۴
۲	۴۰	۷۹/۸	۲/۸	۳/۱۹
۳	۶۰	۸۹/۶	۲/۶	۲/۶۳
۴	۸۰	۸۵/۸	۲/۵	۲/۶۵



شکل ۱- تاثیر دما بر (الف) بازده جریان و (ب) مصرف انرژی ویژه در الکتروپینینگ پالس معکوس کبالت.

در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بازده جریان تنها ۶۸/۲ درصد است. علت اصلی راندمان پایین در این شرایط، کندی سینتیک رسوب کبالت و هدایت نسبتاً کم الکترولیت است که موجب افزایش مقاومت اهمی و نیاز به ولتاژ بالاتر می‌شود. در این بخش قابل توجهی از جریان صرف واکنش جانبی احیای هیدروژن می‌گردد و در نتیجه علاوه بر ولتاژ بالا (۳ ولت)، مصرف انرژی ویژه نیز بیشترین مقدار خود را نشان می‌دهد (۴ kWh/kg) افزایش دما تا ۴۰ درجه موجب بهبود تحرک یونی و کاهش جزئی مقاومت الکترولیت شده است. این شرایط باعث رسوب بهتر کبالت و کاهش نسبی سهم واکنش هیدروژن شده و در نتیجه بازده جریان به ۷۹/۸ درصد افزایش یافته است و با توجه به بهبود راندمان، مصرف انرژی ویژه کاهش یافته و به ۳/۱۹ kWh/kg رسیده است.

در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد بهترین نتایج حاصل شده است، به‌گونه‌ای که بازده جریان به ۸۹/۶ درصد افزایش یافته و ولتاژ سلول به ۲/۶ ولت کاهش یافته است. علت این بهبود چشمگیر، افزایش قابل توجه تحرک یون‌های کبالت، کاهش مقاومت اهمی محلول و بهبود سینتیک واکنش‌های کاتدی است. در این دما تشکیل رسوب کبالت متراکم، یکنواخت و چسبنده‌تر بوده و سهم واکنش جانبی هیدروژن به حداقل می‌رسد. در نتیجه، مصرف انرژی ویژه نیز کمترین مقدار خود یعنی ۲/۶۳ kWh/kg را نشان می‌دهد. این شرایط با گزارش‌های پیشین در منابع علمی همخوانی دارد که دمای حدود ۶۰ درجه را به‌عنوان نقطه بهینه معرفی کرده‌اند.

با این حال افزایش دما به ۸۰ درجه سانتی‌گراد اگرچه موجب کاهش بیشتر ولتاژ سلول تا ۲/۵ ولت می‌شود، اما بازده جریان نسبت به ۶۰ درجه کاهش یافته و به ۸۵/۸ درصد رسیده است. در واقع در این دما واکنش هیدروژن چنان تسهیل می‌شود که علی‌رغم کاهش ولتاژ سلول، بخش بیشتری از جریان به تولید هیدروژن منحرف شده و راندمان جریان افت می‌کند. به عبارتی در دماهای بسیار بالا ممکن است بازده جریان دوباره کاهش یابد، چرا که واکنش جانبی هیدروژن بخش غالب جریان را مصرف می‌کند و رسوب‌دهی مؤثر کبالت را محدود می‌سازد. بنابراین، بخشی از جریان به جای رسوب کبالت صرف تولید هیدروژن می‌شود. این نتایج به‌طور کلی نشان می‌دهند که دمای حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد شرایط بهینه برای الکتروپلینگ کبالت در محیط سولفات‌ها با جریان پالس معکوس است، زیرا در این دما تعادلی مطلوب میان کاهش ولتاژ سلول، افزایش بازده جریان و بهبود کیفیت رسوب برقرار می‌شود و در نتیجه حداقل مصرف انرژی ویژه به دست می‌آید. شکل ۲ نمونه‌های رسوب کبالت حاصل در دماهای مختلف (۲۵، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد) را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، تغییرات دما اثر چشمگیری بر مورفولوژی، یکنواختی و کیفیت سطح رسوب داشته است.



شکل ۲- تصاویر رسوب کبالت حاصل از الکتروپلینگ در دماهای مختلف: (الف) ۲۵ C°، (ب) ۴۰ C°، (ج) ۶۰ C°، (د) ۸۰ C°.

در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد رسوب ظاهر ناهموار و لایه‌ای داشته و بخش‌هایی از سطح دچار پوسته‌شدن و جداشدگی است. این رفتار ناشی از سینتیک کند رسوب کبالت، رقابت شدید واکنش جانبی هیدروژن و تصاعد بیش از گاز هیدروژن و تشکیل رسوب ترد و دانه‌درشت است. در این حالت چسبندگی رسوب به بستر ضعیف بوده و تنش‌های پسماند منجر به ترک و جدایش

موضعی شده‌اند. در دمای ۴۰ درجه سطح رسوب نسبت به دمای محیط یکنواخت‌تر و متراکم‌تر شده است. پوشش رسوب به‌طور کامل‌تری کاتد را پوشانده و براقیت بیشتری دارد. هرچند لکه‌های تیره و ناهمگنی‌های موضعی همچنان دیده می‌شود، اما چسبندگی لایه بهبود یافته و رسوب کمتر مستعد پوسته‌شدن است. این شرایط نتیجه‌ی افزایش تحرک یونی و سرعت جوانه‌زنی کبات در مقایسه با دمای پایین‌تر است. در دمای ۶۰ درجه بهترین کیفیت رسوب مشاهده می‌شود. لایه کبات کاملاً یکنواخت، براق و همگن است و عیوب ماکروسکوپی مانند ترک یا پوسته‌شدن به چشم نمی‌خورد. این نشان‌دهنده‌ی تشکیل رسوبی متراکم و چسبنده با ساختار دانه‌ریز و غالباً در فاز پایدار هگزاگونال فشرده است. در این شرایط واکنش جانبی هیدروژن در حداقل خود قرار دارد و بیشترین بخش جریان صرف رسوب کبات می‌شود. همچنین رسوب بدست آمده به راحتی از کاتد جدا شده و یک ورق کبات یکپارچه حاصل می‌شود که در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳- ورق کبات بدست آمده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت الکتروپینینگ پالس معکوس.

در دمای ۸۰ درجه اگرچه سطح رسوب همچنان براق و نسبتاً یکنواخت است، اما لکه‌های موضعی و حبابی شکل روی سطح قابل مشاهده‌اند. این پدیده ناشی از افزایش شدت واکنش جانبی هیدروژن در دماهای بالا و تشکیل حباب‌هایی است که مانع پوشش‌دهی کامل سطح در مقیاس میکروسکوپی می‌شوند. بنابراین هرچند ولتاژ سلول در این دما کاهش یافته، بازده جریان افت کرده و کیفیت رسوب نسبت به دمای ۶۰ درجه اندکی پایین‌تر است.

### نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست‌آمده از بررسی اثر دما بر فرآیند الکتروپینینگ کبات با جریان پالس معکوس نشان می‌دهد که دما نقش بسیار تعیین‌کننده‌ای در رفتار الکتروشیمیایی سیستم دارد. با افزایش دما از ۲۵ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد، بازده جریان به‌طور پیوسته افزایش یافته و ولتاژ سلول کاهش می‌یابد که این امر ناشی از بهبود سینتیک واکنش‌های کاتدی، افزایش تحرک یون‌های کبات و کاهش مقاومت اهمی الکترولیت است. در نتیجه، رسوب کبات در این بازه دمایی متراکم‌تر، یکنواخت‌تر و با چسبندگی بالاتر تشکیل می‌شود و مصرف انرژی ویژه نیز به حداقل مقدار خود می‌رسد. با این حال، در دماهای بالاتر از ۶۰ درجه سانتی‌گراد،



هرچند هدایت الکترولیت افزایش می‌یابد، ولی تسهیل بیش از حد واکنش جانبی احیای هیدروژن موجب کاهش بازده جریان و افت نسبی کیفیت رسوب می‌گردد. بنابراین، دمای حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان نقطه‌ی بهینه برای الکتروپلینگ کبالت در محیط سولفات با جریان پالس معکوس پیشنهاد می‌شود، زیرا در این شرایط تعادلی مناسب میان کارایی الکتروشیمیایی، کیفیت رسوب و مصرف انرژی برقرار است.

#### ۴- مراجع

- 1- Cremona, A. and C. Colombo, *COBALT PERSPECTIVES*. 2024.
- 2- Roberts, S. and G. Gunn, *Cobalt*. Critical metals handbook, 2014: p. 122-149.
- 3- Chandra, M., et al., *Recovery of cobalt from secondary resources: a comprehensive review*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2022. **43**(6): p. 679-700.
- 4- Das, S. and T. Subbaiah, *Electrowinning of cobalt I. Winning from pure cobalt sulphate bath*. Hydrometallurgy, 1984. **12**(3): p. 317-333.
- 5- Sharma, I., et al., *Electrowinning of cobalt from sulphate solutions*. Hydrometallurgy, 2005. **80**(1-2): p. 132-138.
- 6- Patnaik, P., et al., *Electrodeposition of cobalt from aqueous sulphate solutions in the presence of tetra ethyl ammonium bromide*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015. **25**(6): p. ۲۰۵۳-۲۰۴۷ .
- 7- Passos, F.A.C.M., et al., *Effect of pH and current density on the physical properties of cobalt obtained by electrowinning from sulfate solutions*. Minerals Engineering, 2024. **211**: p. 108697.



## Microstructural evolution and Mechanical properties of commercially pure magnesium through sequential thermomechanical processes

Soroush Nekoei<sup>1</sup>, Mohamad Amin Kalateh<sup>1</sup>, Naeimeh Talebi Tarki<sup>1</sup>, Mahmoud Nili Ahmadabadi\*

<sup>1</sup> School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

\*(corresponding author email address: nili@ut.ac.ir)

**Abstract-** This study investigated twin morphology and microstructure evolution of commercially pure Mg during hot extrusion process with different extrusion ratios of 6:1, 29:1, and 35:1. According to the slip systems of magnesium, two of its slip systems, pyramidal and prismatic are temperature-dependent, which facilitates slip and enhances the formability of magnesium. By increasing the temperature during magnesium deformation, originating from the adiabatic heat generated in the deformation process, the twin fractions and morphology are affected. Increasing strain and temperature promote twin boundary migration, which reduces dislocation density and decreases hardness test results. By employing FEM simulation and deriving physical properties under varying temperatures, the results show that a specific fraction of deformation is converted into temperature rise, which in turn influences the microstructure. The extruded sample with a 1:39 ratio then underwent a rolling process. Based on the strain rate and the Zener–Hollomon parameter, grain size decreases with successive rolling passes, accompanied by an increase in hardness. Dynamic recrystallization (DRX) plays a significant role in altering grain size, and higher strain rates promote more effective grain refinement. As the strain rate increases, the twinning fraction also rises substantially to accommodate the applied deformation. The increased twinning fraction clearly correlates with the observed changes in hardness throughout the process.

**Keywords** – FEM, Hot extrusion, Hot Rolling, Twinning, Magnesium, Thermomechanical Process

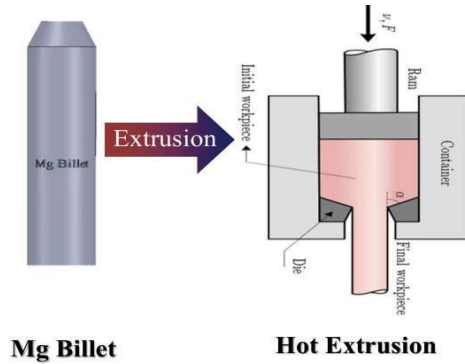
### I. Introduction

Magnesium and its alloys are strategic metals widely used in industries such as biomedical engineering, aerospace, and energy storage. They are particularly attractive due to their lightweight nature and high strength-to-density ratio compared to other metals. To make magnesium suitable for industrial applications, it is processed through various deformation techniques such as hot extrusion, wire drawing, hot rolling, or severe plastic deformation methods like ECAP. These processes enhance the mechanical properties and allow tailoring of the microstructure to achieve desired performance. The final properties of magnesium alloys depend on several parameters, including strain, strain rate, and temperature, which strongly influence both the microstructure and the resulting mechanical behavior. Deformation in magnesium alloys is mainly governed by twin formation, which plays a crucial role in strain accommodation, while slip often has a counteracting effect. Therefore, careful control of the processing parameters is essential for optimizing the properties of magnesium alloys[1].

### II. Materials and Methods

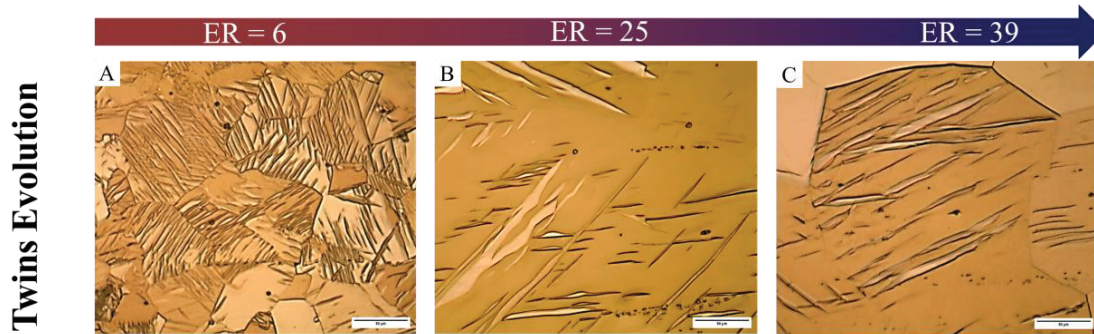
To optimize the extrusion of magnesium rods, hot extrusion was carried out at 350 °C using three different extrusion ratios (ER): 1:6, 1:25, and 1:39. The extruded rods were sectioned into samples using an EDM machine for microstructural characterization with optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). To analyze peak intensities as well as slip and twin planes, the samples were examined by X-ray diffraction (XRD). Based on the Williamson equation, the dislocation density was calculated as a function of extrusion ratio. To study the parameters involved in high-temperature deformation such as strain, strain rate, temperature, and pressure. the process was simulated using ABAQUS software. Afterwards, in this experiment, as-extruded samples were deformed through a hot rolling process under different strain rates of 0.1 and 0.15 s<sup>-1</sup>. To increase formability, an interpass annealing process was carried out at 350 °C to activate secondary slip systems. For observing

microstructure evolution, optical micrographs of the microstructures were captured, and to evaluate changes in hardness, samples were sectioned using an EDM machine.

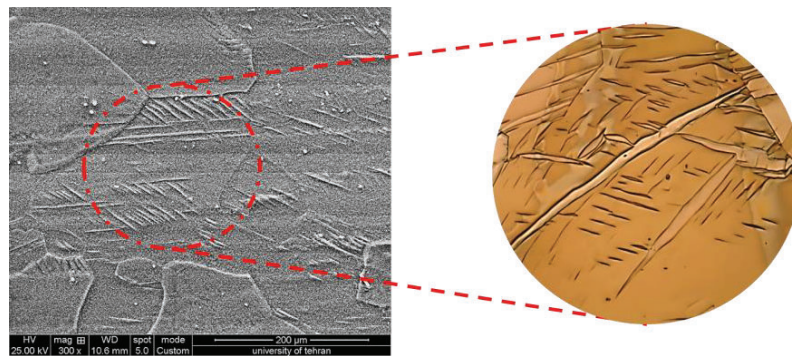


**Figure 1.** Processes Sequence

### III. Results, Discussion



**Fig1.** Twin Morphology Evolution, OM 500X: A) ER=6, B) ER=25, C) ER=39



**Fig 2.** Twin interactions at grain boundaries during deformation contribute both to strengthening and to the formation of localized strain concentrations.

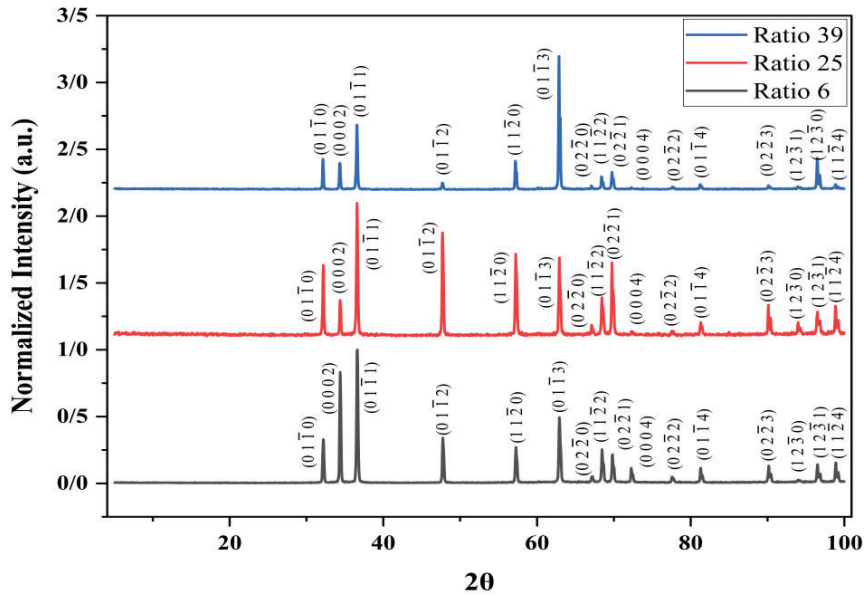


Fig 3. XRD Profile in Three Different Extrusion Ratio

$D_B$  = Billet Diameter  
 $D_E$  = Extruded Diameter  
 $V_R$  = Ram Speed  
 $ER$  = Extrusion Ratio

Eq 1)  $\varepsilon = \ln(ER)$

Eq 2)  $\varepsilon^o = \frac{6V_R D_B^2 \ln(ER)}{D_B^3 - D_E^3}$

Table1. Strain & Strain Rate Values

Extrusion Ratio	Strain Rate (S <sup>-1</sup> )	Strain
6	1/93	1/8
25	3/25	3/22
39	3/68	3/66

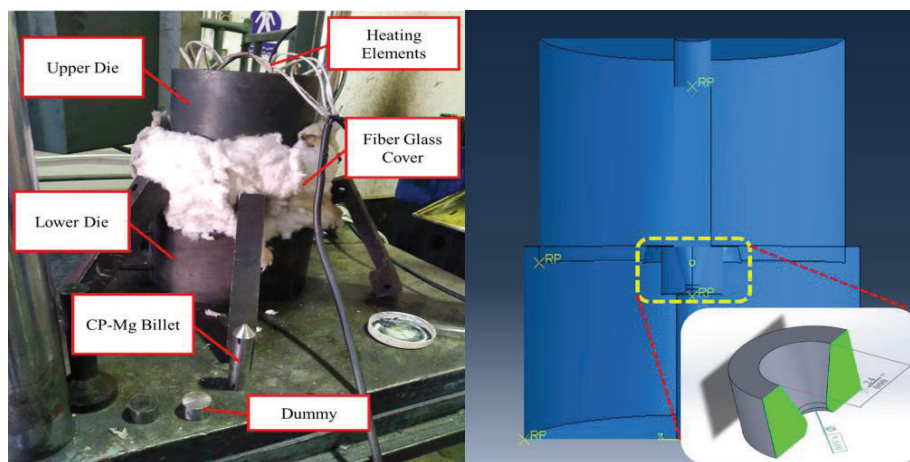


Fig4. Hot Extrusion Assembly: A) Structure, B) Simulated Structure

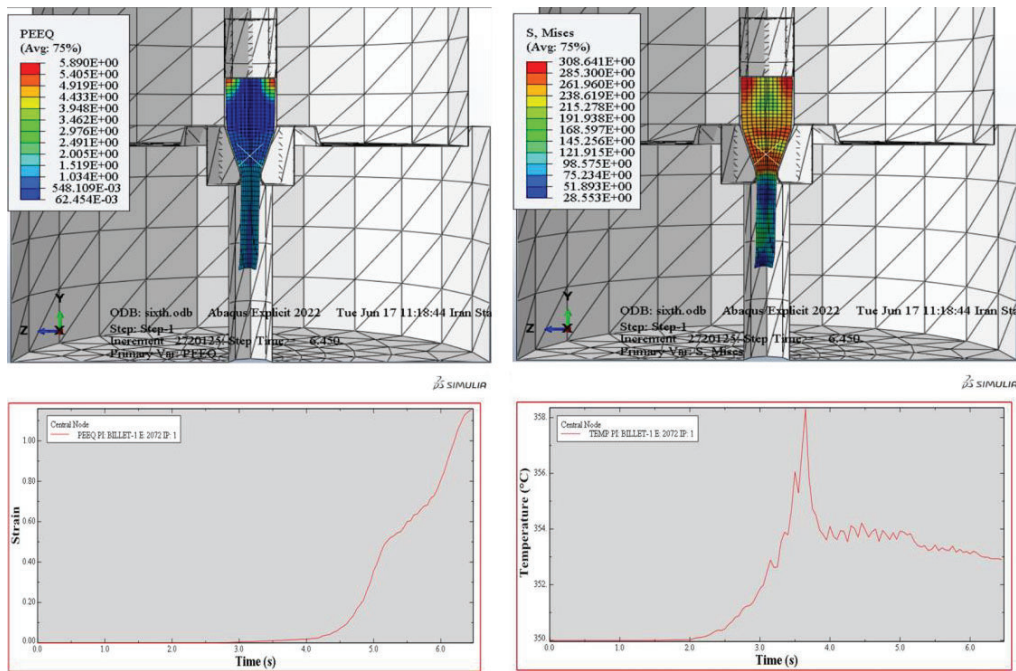


Fig5. A) Equivalent Accumulated Strain, B) Von – Mises Stress, C) Strain Variation, D) Temperature Variation

**Table 2.** Input Parameters for ABAQUS Simulation

Temperature	Rigid Body Element Type	Billet Element Type	ALE Frequency	ALE ReMesh	Friction Coefficient
350 °C	S3RT	C3D8RT	1	50	0/1

**Table 3.** Johnson-Cook Mechanical Model Constants

A	B	n	m	T <sub>m</sub>	T <sub>Tr</sub>
153	296	0.1026	1.5	650	20

According to the optical micrographs captured, twin morphology evolution can be seen in Fig. (1). As shown in the images, increasing the extrusion ratio increases the strain rate and strain based on equations (1) and (2). Increasing strain and strain rate provides the driving force for twin boundary migration and thickening during deformation. Twin coalescence and growth are facilitated by the increase in strain and strain rate. As the temperature rises due to adiabatic heat generation, additional slip systems are activated and begin to dominate over twinning, resulting in a reduced twin area fraction. Based on the variations of temperature and strain with respect to time, the temperature rise indicates that heat generation during this process is an important factor in engineering microstructure and properties [2,3].

During this process, based on the temperature-dependent activation of deformation systems, a large proportion of the deformation at the initial stages is accommodated by extensive twinning within the grains. Considering the high fraction of twins observed in the microstructure and the difficulty of forming compressive twins, it can be inferred that most of the twins formed are of the tensile type. With the progressive increase in the extrusion ratio and the reduction of the die exit size, it may be concluded that,

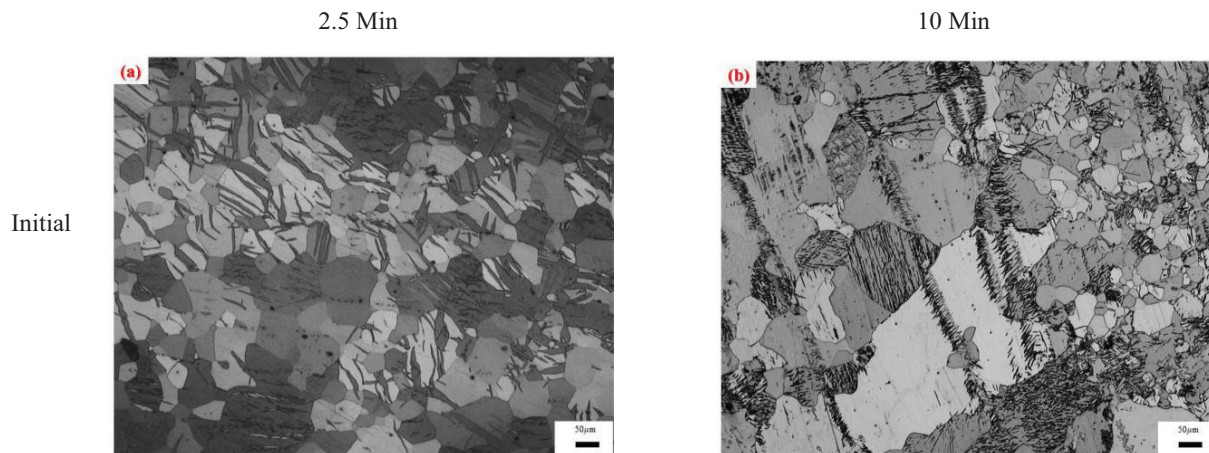
as the strain in the process increases, the available sites for twinning are gradually consumed by dynamic recovery, since these sites are preferential locations for nucleation [4].

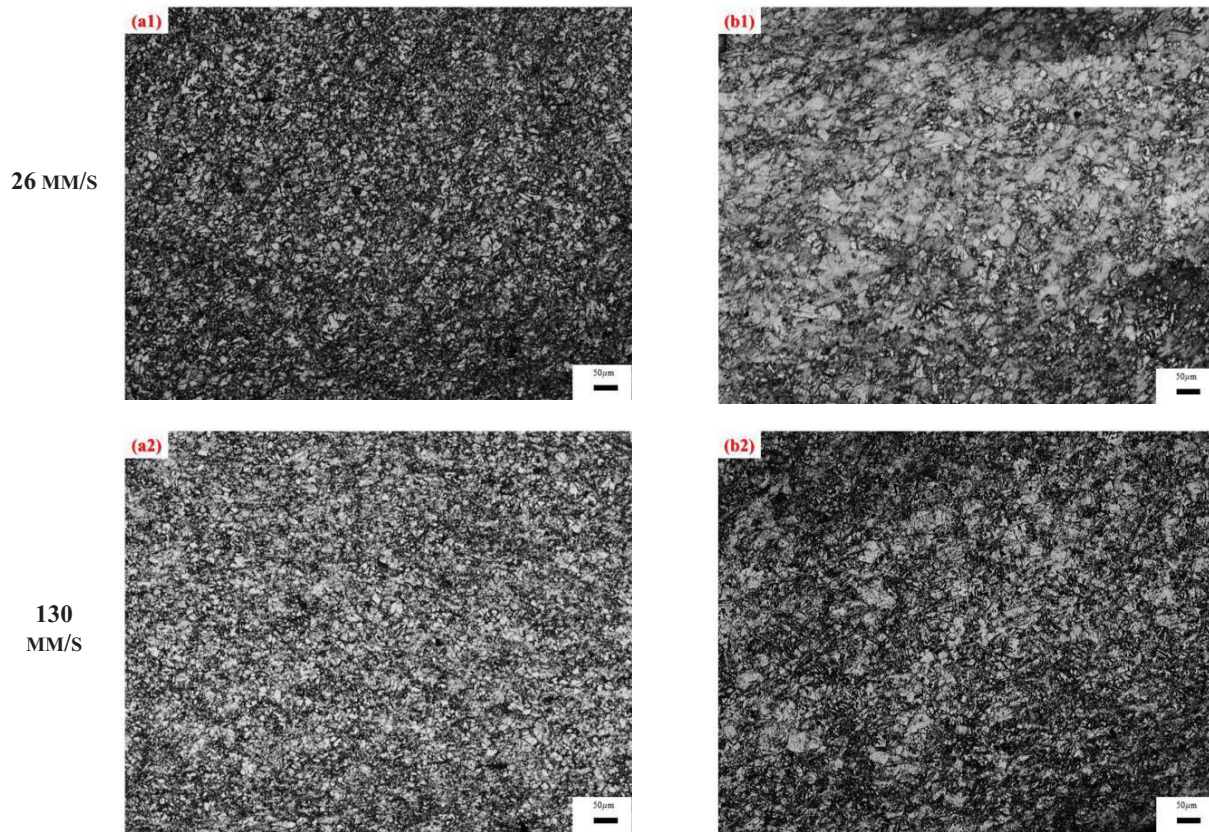
In this process, due to the heat generated during deformation and the friction between the extrusion die wall and the specimen, a localized rise in temperature occurs. This phenomenon provides an additional explanation for the reduction in the areal fraction of twins. Supplementary information, provided in the simulation section, illustrates the temperature evolution along the die length. The increase in temperature creates conditions under which, in addition to twin formation, numerous dislocations are generated to accommodate deformation and reduce the specimen thickness. Unlike basal dislocations, these dislocations arise from the activation of prismatic slip systems. These dislocations are mobile at elevated temperatures and can dissociate to facilitate slip [4,5].

In the extrusion process, because the deformation is severe, its simulation requires optimization of the relevant parameters. In this process, the mechanical properties of pure magnesium were assigned to the specimen, while tool steel properties were attributed to the die and other rigid components. To prevent excessive element distortion and surface degradation of the specimen, a very fine mesh with an element size of approximately 2 was applied, and reduced-integration elements were selected. This choice provides greater degrees of freedom for the nodes and reduces node-locking phenomena [6,7].

To define the problem in Abaqus, an initial temperature of 350 °C was specified so that thermal variations and heat flux could be evaluated in accordance with the microstructural observations. The simulation time was set to approximately 10 seconds to avoid severe element distortion and to reduce computational cost. According to the obtained results, the strain distribution at the die exit exhibits a gradient from the center toward the walls, with the highest strain occurring near the walls. These findings clearly indicate that due to the higher strain in these regions, more twinning has occurred, and, consequently, the hardness in these areas is greater than at the center. Considering the temperature gradient along the specimen, it can be observed that the cumulative increase in strain along the length of the workpiece leads to higher heat generation, a portion of which is conducted into the die, while the remainder contributes to the temperature rise of the specimen. Since a non-zero friction coefficient was defined, deformation at extrusion ratios of 25 and 39 results in higher heat generation, particularly at the die exit, which corresponds well with the observed hardness and microstructural data[7].

## ROLLING PROCESS





**Fig. 6:** Optical micrographs of the rolling experiment: A (A1–A2) and B (B1–B2) are related to annealed as-extruded rods at 350 °C for 2.5 and 10 minutes, respectively, and are considered the initial microstructure of hot rolling. A1–B1 and A2–B2 are results of rolling at 26 and 130 mm s<sup>-1</sup>, respectively.

Fig. 6 presents the microstructure of as-rolled samples at different annealing times and rolling speeds (26- and 130 mm s<sup>-1</sup>). To preserve the initial microstructure for hot-rolling experiments, extruded samples (RE 39:1) were annealed at the hot-rolling temperature for two soaking durations, as shown in Fig. 6(a-b). Fig. 6(a-b) show that prolonged annealing increases microstructural inhomogeneity, evidenced by higher CV values. The microstructure includes small recrystallized grains and larger grains with a high twin area fraction. Extended annealing results in a bimodal structure with reduced twin fractions, attributed to texture randomization and detwinning during prolonged annealing [8].

As discussed in the hot extrusion section, twins in the microstructure lower the Schmid factor, facilitate further straining, and act as nucleation sites for recrystallization. Deformation with a 2.5-minute soaking time between passes produces smaller grains due to the presence of twins and higher stored energy, as seen in Fig. 6(a1-a2), compared to the 10-minute soaking time in Fig. 6(b1-b2). Longer

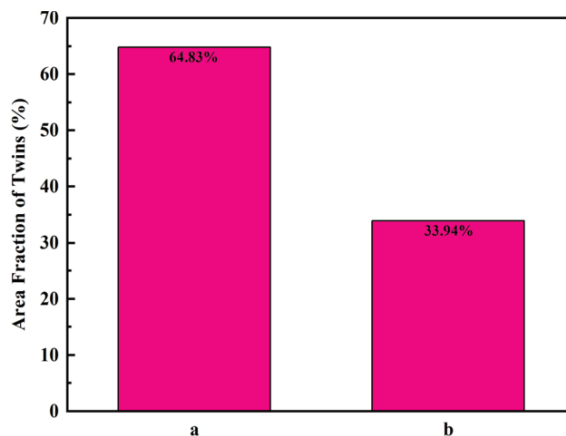
annealing in pure Mg allows more dislocation recovery and rearrangement, reducing dislocation density and the internal stress needed for twin formation[8].

The rolling speed influences the strain rate during hot rolling, affecting dynamic recrystallization (DRX) grain size, as described by the Zener-Hollomon parameter ( $(D_{DRX} = AZ^{-p})$ , where p ranges from 0.1 to 0.35 and A is a material constant). Higher strain rates lower the critical strain for DRX, accelerate dislocation movement, and increase the Zener-Hollomon parameter, resulting in finer DRX grains [18]. This is evident in Fig. 6, where higher rolling speeds (a2, b2) produce finer microstructures compared to lower speeds (a1, b1). To optimize thermomechanical processing, mechanical properties like hardness must be assessed [9].

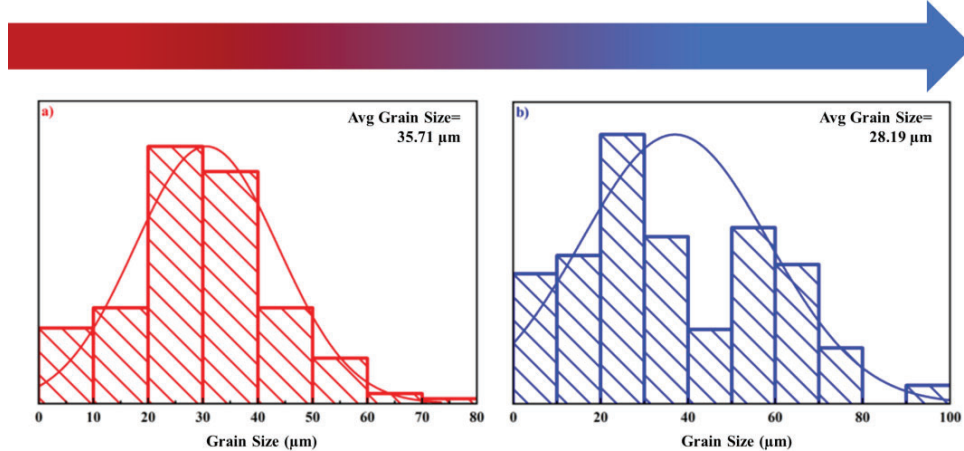
In order to minimize deformation passes and energy consumption, since extruded samples with a 1:39 ratio had suitable properties, they were selected for further deformation through the rolling process. To improve formability and reduce the twin fraction, this process is conducted at a high temperature of 350 °C, at which secondary slip systems are activated. According to the Zener–Hollomon parameter (Equation No. 3), by increasing strain, grain refinement occurs due to the DRX process. Grain refinement leads to improved mechanical properties, while the strain rate should be optimized since higher strain leads to softening and a greater temperature rise during deformation [9].

Eq3). 
$$z = \dot{\epsilon} \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

Z = Zener – Hollomon Parameter  
 Q = Activation Energy  
 $\dot{\epsilon}$  = Strain Rate  
 R = Gas Constant  
 T = Extrusion Temperature



**Fig 7.** Area fraction of twins, for soaking time of (a) 2.5 Min and (b) 10 Min



**Fig8.** Grain size distribution for soaking time of (a) 2.5 and (b) 10 minutes

## CONCLUSION

1. In the extrusion process, a cylindrical billet of pure magnesium is deformed at a constant temperature and strain rate to produce a magnesium rod. As the extrusion ratio increases, the volumetric fraction of deformation-induced twins also increases due to the higher imposed strain. These twins serve as favorable sites for the nucleation of recrystallized grains during the hot-rolling process.
2. To determine the optimal deformation parameters for magnesium extrusion, mechanical properties such as hardness, along with microstructural studies, must be evaluated. This is necessary to establish an appropriate balance between the hardening resulting from deformation and the softening associated with dynamic recovery.
3. Among the examined extrusion ratios, a ratio of 25 produced the most favorable combination of hardness and ductility. Although the grain size at this ratio is larger than that of other extruded sections, an effective balance between strength and softness has been achieved.
4. In the extrusion process, attention must be given to frictional heating at the die wall and adiabatic heating generated during deformation, both of which contribute to grain growth. For instance, beyond an extrusion ratio of 6, the grain size nearly doubles, resulting in a decline in mechanical properties.
5. In extrusion, parameters such as strain rate and temperature must be carefully controlled to regulate dynamic recovery mechanisms and achieve the desired final microstructure, which ultimately determines the final mechanical properties.



## REFERENCES

- [1] Kalateh MA, Talebi N, Nekoei S, Novini MM, Khodabakhshi F, Nili-Ahmadabadi M. Thermomechanical Processing of Pure Magnesium: Hot Extrusion, Hot Rolling and Cold Drawing. arXiv preprint arXiv:2501.14703. 2025 Jan 24.
- [2] H. Mirzadeh, "Grain refinement of magnesium alloys by dynamic recrystallization (DRX): A review," Journal of Materials Research and Technology, 2023.
- [3] A. Heydarinia, M. Mohri, P. Asghari-Rad, H. S. Kim, and M. Nili-ahmadabadi, "Free volume formation and the high strength of pure Mg after room temperature core-sheath ECAP passes," Journal of Materials Research and technology, vol. 18, pp. 147-158, 2022.
- [4] M. S. Mehranpour, A. Heydarinia, M. Emamy, H. Mirzadeh, A. Koushki, and R. Razi, "Enhanced mechanical properties of AZ91 magnesium alloy by inoculation and hot deformation," Materials Science and Engineering: A, vol. 802, p. 140667, 2021.
- [5] S. Lu, D. Wu, R. Chen, and E.-h. Han, "Microstructure and texture optimization by static recrystallization originating from {10-12} extension twins in a Mg-Gd-Y alloy," Journal of Materials Science & Technology, vol. 59, pp. 44-60, 2020.
- [6] S. Shah et al., "Twinning aspects and their efficient roles in wrought Mg alloys: A comprehensive review," Journal of Magnesium and Alloys, 2024.
- [7] W. Tang, S. Huang, S. Zhang, D. Li, and Y. Peng, "Influence of extrusion parameters on grain size and texture distributions of AZ31 alloy," Journal of Materials Processing Technology, vol. 211, no. 7, pp. 1203-1209, 2011.
- [8] Y. Chen, Q. Wang, J. Peng, C. Zhai, and W. Ding, "Effects of extrusion ratio on the microstructure and mechanical properties of AZ31 Mg alloy," Journal of materials processing technology, vol. 182, no. 1-3, pp. 281-285, 2007.
- [9] C. Paramatmuni, A. K. Kanjarla, X. Zeng, and D. Guan, "Statistical analyses of the relationship between inclination angle and twin growth in uniaxial compression of Mg alloys," Materials Science and Engineering: A, vol. 880, p. 145374, 2023.

## رسوب دهی الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست (Ni@MIL-88B(Fe) با عملکرد بالا برای واکنش تصاعد هیدروژن

امیرعلی فرمانی<sup>۱</sup>، فرزاد نصیرپوری<sup>۱\*</sup>

<sup>۱</sup> - دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶، ایران.

<sup>۲</sup> - مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ۵۳۳۱۸۱۷۶۳۴، ایران

\* آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله ایمیل: [nasirpouri@sut.ac.ir](mailto:nasirpouri@sut.ac.ir)

### چکیده

در این مطالعه، نانوکامپوزیت Ni@MIL-88B(Fe) به‌عنوان یک الکتروکاتالیست با عملکرد بالا برای واکنش تصاعد هیدروژن (HER) در محیط قلیایی مورد بررسی قرار گرفت. ذرات MIL-88B(Fe) با استفاده از روش هیدروترمال سنتز و سپس به‌صورت الکتروپلیت شده بر روی سطح نیکل از طریق دو حمام آبکاری واتس و سولفات رقیق رسوب داده شدند. نتایج نشان داد که افزودن MIL-88B(Fe) به ماتریس نیکل باعث کاهش قابل توجه اضافه‌پتانسیل و شیب تافل می‌شود و اثر هم‌افزایی قوی میان ساختار متخلخل نیکل و چارچوب MOF ایجاد می‌کند. تحلیل‌های FESEM نشان دادند که با وجود تخریب جزئی مورفولوژی ذرات MOF در طی آبکاری، بخش قابل توجهی از ساختار و فعالیت کاتالیزوری آن حفظ می‌شود. داده‌های EIS نیز بیانگر کاهش مقاومت انتقال بار و بهبود سینتیک HER در الکترودهای Ni@MIL-88B(Fe) بود. پوشش‌های حاصل از حمام واتس مقاومت انتقال بار پایین‌تری داشتند، در حالی که پوشش‌های حمام رقیق بهبود چشمگیرتری در سینتیک واکنش نشان دادند. این یافته‌ها نشان می‌دهد که ترکیب نیکل با MIL-88B(Fe) یک مسیر مؤثر و پایدار برای طراحی الکترودهای HER با بازده بالا و قابلیت کاربرد صنعتی فراهم می‌کند.

کلمات کلیدی: نیکل، MIL-88B(Fe)، واکنش تصاعد هیدروژن، الکتروکاتالیست، آبکاری الکتروکاتالیستی

### ۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، توسعه مواد متخلخل با نظم بلندبرد، به‌ویژه چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF)، توجه گسترده‌ای را به دلیل قابلیت تنظیم ساختار، سطح ویژه بالا و امکان عملکرد الکتروشیمیایی مطلوب جلب کرده است [1-6]. چارچوب‌های آلی-فلزی با داشتن شبکه‌های فلزی-آلی قابل تنظیم، فرصت مهمی برای طراحی کاتالیست‌های مناسب واکنش تولید هیدروژن (HER) فراهم کرده‌اند، به‌خصوص هنگامی که در ترکیب با مواد پایه‌نیکل مورد استفاده قرار گیرند. روش رسوب‌دهی الکتروفوریتیکی (EPD) نیز به‌عنوان یک رویکرد کارآمد، کم‌هزینه و سازگار با مقیاس صنعتی برای اعمال MOF‌های الکتروفعال بر سطوح رسانا مورد توجه قرار گرفته است [2,7]. وجود نقص‌های سطحی در MOF موجب ایجاد بارهای جزئی و مهاجرت مؤثر ذرات تحت میدان الکتریکی می‌شود که برای ساخت الکترودهای فعال HER اهمیت اساسی دارد [8].

نیکل به‌عنوان یک کاتالیست غیرفرز noble برای الکترولیز قلیایی، نقش کلیدی در HER ایفا می‌کند؛ زیرا پایداری خوردگی بالا، فعالیت ذاتی مناسب و قابلیت عملکرد دوگانه برای HER و OER دارد [9-15]. افزایش سطح فعال الکتروشیمیایی (ECSA) و هندسه‌های مهندسی‌شده نیکل مانند نانویاها، نانوشیت‌های فوق‌نازک، ساختارهای دندریتی و NiAl-LDH،

امکان کاهش اورپتانسیل HER و بهبود فرایند دفع حباب‌های هیدروژن را فراهم می‌کنند [18-16]. این ویژگی‌ها موجب افزایش شدید انتقال جرم، افزایش تعداد سایت‌های فعال و تسریع واکنش‌های سطحی HER می‌شود.

در ساختارهای مشتق‌شده از Ni-Fe MOF، به‌ویژه MOF های آهن‌محور مانند MIL-88B(Fe)، ورود یون Fe به شبکه نیکل باعث تشکیل فازهای NiFe-(oxy)hydroxide و ایجاد سایت‌های فعال Ni-Fe می‌شود که می‌توانند نقش مؤثری در تقویت HER علاوه بر OER داشته باشند. [19,20]. افزایش حالت اکسیداسیون نیکل ( $Ni^{3+}/Ni^{4+}$ ) نیز موجب تسریع مرحله جذب/دسورپسیون هیدروژن و بهبود سینتیک HER می‌شود.

در مجموع، استفاده از کامپوزیت‌های پایه‌نیکل حاوی ذرات MOF که از طریق آبکاری کاتدی تهیه شده‌اند، یک مسیر نوین و کارآمد برای طراحی الکترودهای فعال HER است. این ترکیب، از یک‌سو مزایای ساختاری MOF (سطح بالا، نظم ساختاری و قابلیت تنظیم) و از سوی دیگر ویژگی‌های الکتروکاتالیستی نیکل (دوکارگی، فعالیت ذاتی بالا و پایداری شیمیایی) را هم‌افزا کرده و امکان توسعه کاتالیست‌های مقرون‌به‌صرفه، پایدار و با بازده بالا برای تولید هیدروژن را فراهم می‌سازد.

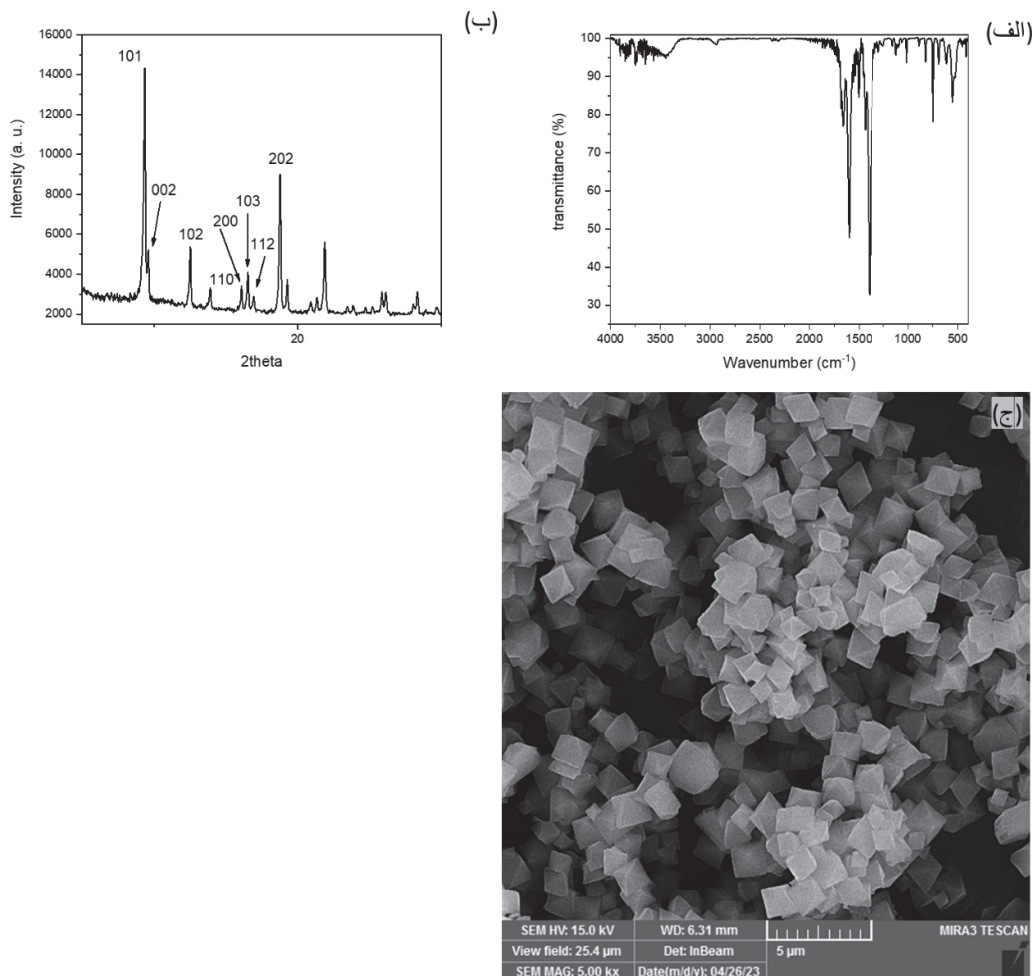
## ۲- روش پژوهش

کلیه مواد شیمیایی از مرک تهیه شد. سنتز MIL-88B(Fe) به روش حلال‌گرمایی با واکنش ترفتالیک اسید و  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  در DMF به مدت ۲۴ ساعت در ۳۹۵ کلوین انجام شد. پوشش‌های کامپوزیتی نیکل و نیکل-MIL-88B(Fe) به روش آبکاری از یک حمام سولفات رقیق بر روی کلتد مسی و آند نیکلی در چگالی جریان ۱۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع و pH=3.6 رسوب داده شدند. الکترولیت شامل  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  و  $H_3BO_3$  بود. برای پراکندگی یکنواخت نانوذرات، حمام اولتراسوند و سپس به هم زده شد.

تمامی اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در الکترولیت ۶ مولار KOH و با پیکربندی سه الکتروده (کار: کاتالیست نیکلی، مرجع: Ag/AgCl، کمکی: پلاتین) انجام شد. ولتامتری چرخه‌ای (CV) در محدوده پتانسیل ۰ تا ۶۰۰ میلی‌ولت نسبت به Ag/AgCl و با نرخ روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. تست شارژ-دشارژ در چگالی جریان ثابت ۳۰ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع و در محدوده پتانسیل ۰ تا ۵۰۰ میلی‌ولت نسبت به Ag/AgCl انجام گرفت.

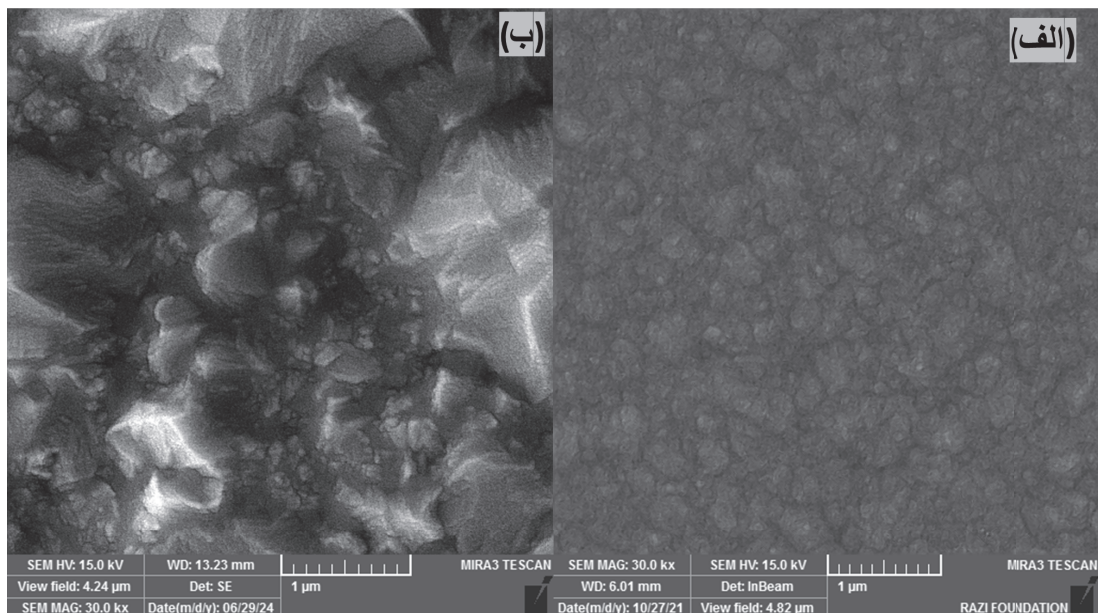
## ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

MIL-88B(Fe) با روش هیدروترمال متداول سنتز شد و الگو XRD (شکل ۱الف) آن مطابق گزارش‌های قبلی، تشکیل موفق و کریستالینیتی بالای ساختار را تأیید کرد [21]. این چارچوب از خوشه‌های  $Fe_3-\mu_3-oxo$  ساخته شده که با لیگاندهای ترفتالات به هم متصل می‌شوند و واحدهای هشت‌وجهی و شبکه هگزگونال با گروه فضایی P63/mmc ایجاد می‌کنند [22]. مطابق با شکل ۱ب) طیف FT-IR نیز با مشاهده ارتعاشات ویژه پیوندهای فلز-کربوکسیلات در بازه  $1300-400\text{ cm}^{-1}$  و پیک‌های مربوط به لیگاندهای آلی و آب ساختاری، تشکیل صحیح ماده را تأیید نمود [۴۹-۵۱]. همانطور که در شکل ۱ج) مشاهده می‌شود تصاویر FESEM نشان دادند که ذرات MIL-88B(Fe) دارای مورفولوژی یکنواخت دوکی‌شکل با طول تقریبی ۱ میکرومتر و قطر ۵۰۰ نانومتر هستند.



شکل ۱. الف) الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به MIL-88B (ب) طیف‌های FT-IR مربوط به چارچوب آلی فلزی MIL-88(Fe)-MOF (ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از MIL-88B(Fe)

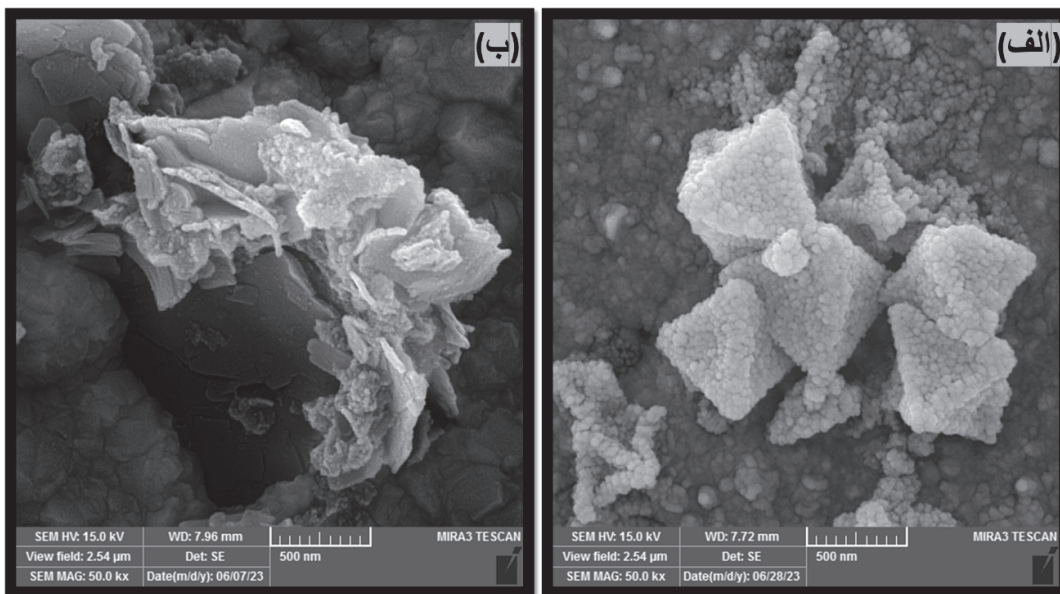
نیکل از دو حمام مختلف آبکاری شد: حمام واتس شامل سولفات و کلرید، و حمام سولفات رقیق با غلظتی یک‌دهم واتس. فیلم حاصل از حمام رقیق صاف و یکنواخت بود، اما رسوب حمام واتس زبر و گره‌دار دیده شد. این زبری زیاد نشان‌دهنده سطح الکتروفعال بزرگ‌تر در رسوب واتس است که می‌تواند سایت‌های فعال بیشتر و عملکرد بهتر در کاربردهایی مانند الکترولیز آب فراهم کند.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از نیکل حاصل از الف) حمام رقیق و ب) حمام واتس.

در آبکاری نانوکامپوزیتی نیکل با استفاده از پراکند MIL-88B(Fe)، بررسی‌های FE-SEM در شکل ۳ الف نشان داد که نانوذرات MOF به شدت تخریب شده و مورفولوژی بلوری خود را از دست داده‌اند؛ این فروپاشی ناشی از کاهش الکتروشیمیایی SBUs در شرایط کاتدی حمام واتس است. تخریب از حفره‌های ذاتی MOF آغاز شده و در نتیجه، فیلم حاصل به جای یک نانوکامپوزیت واقعی Ni-MOF، ماتریسی از نیکل همراه با بقایای تجزیه‌شده MOF است. این تغییر ساختاری تأثیر قابل توجهی بر عملکرد و پایداری الکتروشیمیایی پوشش خواهد داشت.

نانوذرات MIL-88B(Fe) در حمام الکتروپلیتینگ نیکل برای بررسی ادغام در ماتریس فلزی نیکل استفاده شدند. تصاویر FE-SEM نشان می‌دهد که آسیب به ساختار متخلخل MOF رخ می‌دهد، اما این تخریب نسبت به حمام واتس کمتر است. قدرت یونی و کلرید بالای حمام واتس عامل اصلی تخریب بیشتر گزارش شده‌اند [23]. هرچند حمام نیکل سولفات شرایط ملایم‌تری دارد، ناپایداری الکتروشیمیایی مراکز  $Fe^{3+}$  تحت پتانسیل کاتدی همچنان باعث فروپاشی نسبی ساختار MOF می‌شود.



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از الف) نانوکامپوزیت پایه نیکل حاوی ذرات MIL-88B(Fe) در بزرگ‌نمایی‌های مختلف، آبکاری‌شده از حمام واتس و ب) نانوکامپوزیت پایه نیکل حاوی ذرات MIL-88B(Fe) در بزرگ‌نمایی‌های مختلف، آبکاری‌شده از حمام رقیق.

فعالیت واکنش تصاعد هیدروژن (HER) در الکتروکاتالیست‌های نیکل مزوحفره‌ای در الکترولیت قلیایی ۶۰۰ مولار KOH ارزیابی شد. اضافه‌پتانسیل مورد نیاز برای دستیابی به چگالی‌های جریان ۱۰ تا ۱۰۰  $\text{mA cm}^{-2}$  شکل ۴ به‌عنوان شاخص اصلی عملکرد HER در نظر گرفته شد. همان‌گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، منحنی‌های معمول ولتامتری روبشی خطی (LSV) برای HER روی الکترودهای نیکل و کامپوزیتی به‌دست آمد.

الکترودهای نیکل رسوب‌داده‌شده از حمام رقیق، در چگالی جریان  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  اضافه‌پتانسیل 398 میلی‌ولت را نشان داد که بیانگر فعالیت کاتالیزوری نسبتاً پایین است. در مقابل، الکترودی که از حمام واتس تهیه شد، به اضافه‌پتانسیل کمی پایین‌تر معادل 391 میلی‌ولت نیاز داشت—کاهش برابر با 7 میلی‌ولت نسبت به حمام رقیق—که بهبود عملکرد HER را نشان می‌دهد. پارامترهای HER استخراج‌شده از منحنی‌های LSV در شکل‌های ۴ و ۵ خلاصه شده‌اند.

افزایش قابل توجه در رفتار الکتروکاتالیزی الکترودهای نیکل حاصل از حمام واتس را می‌توان به سطح فعال الکتروشیمیایی بزرگ‌تر (ECSA) آن نسبت داد؛ همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است.

افزودن ذرات MIL-88B(Fe) به ماتریس نیکل از طریق آبکاری الکتریکی در هر دو حمام رقیق و واتس، به‌طور چشمگیری عملکرد الکتروکاتالیستی برای واکنش تولید هیدروژن (HER) را بهبود می‌بخشد؛ به طوری که اضافه‌پتانسیل و شیب تافل به شکل محسوسی کاهش می‌یابد. این بهبود نشان‌دهنده یک اثر هم‌افزایی قوی است که در آن ساختار کامپوزیتی نیکل-MIL-88B(Fe) چارچوبی بسیار مطلوب برای انجام واکنش کاتالیزوری فراهم می‌کند.

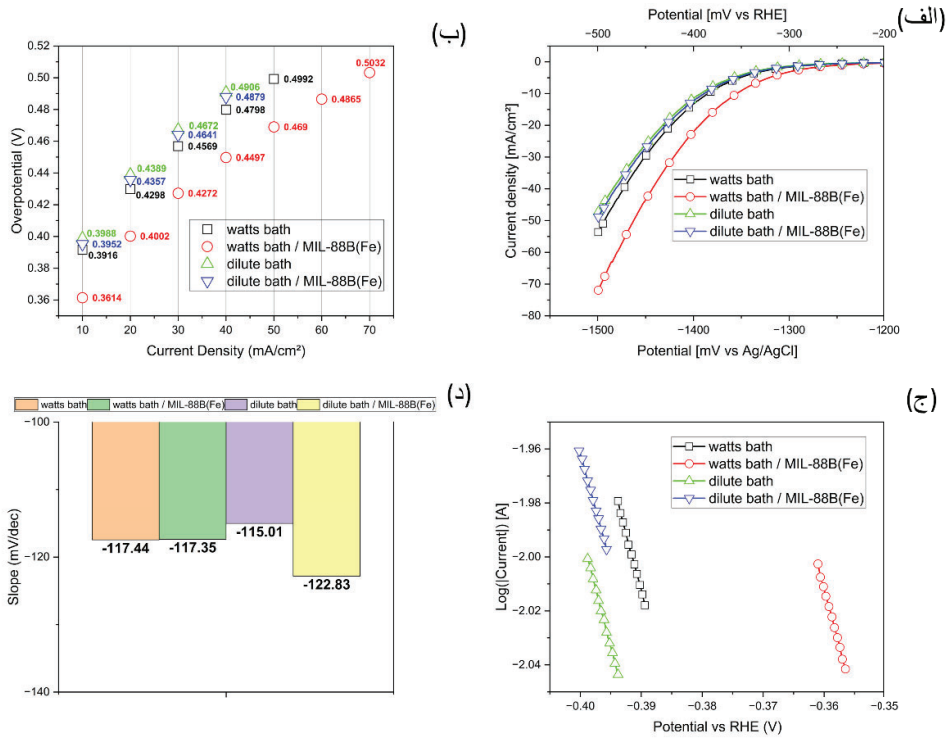


نکته قابل توجه این است که این بهبود علی‌رغم مشاهده تخریب مورفولوژیکی در ذرات MOF طی فرآیند آبکاری رخ می‌دهد. این موضوع نشان می‌دهد که بخش مهمی از ساختار و عملکرد اصلی این ذرات حفظ می‌شود و همچنان می‌توانند در فرآیند کاتالیزوری نقش مؤثر ایفا کنند.

تحلیل کمی پوشش‌های حاصل از حمام رقیق، کاهش قابل توجه ۱ درصدی اضافه‌پتانسیل را نشان می‌دهد؛ به طوری که این مقدار از ۳۹۸ میلی‌ولت به ۳۹۵ میلی‌ولت در چگالی جریان  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  کاهش یافته است شکل. پوشش‌های حاصل از حمام واتس نیز کاهش قابل توجه ۷.۵ درصدی در اضافه‌پتانسیل از ۳۹۱ میلی‌ولت به ۳۶۱ میلی‌ولت در  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  را نشان دادند. این یافته بیانگر آن است که حتی ذرات MIL-88B(Fe) تا حدی تخریب‌شده نیز به‌طور قابل توجهی در افزایش راندمان HER نقش دارند؛ احتمالاً از طریق افزایش سطح فعال الکتروشیمیایی (ECSA) و بهبود انتقال الکترون که در نهایت مورفولوژی سطحی مطلوب‌تری ایجاد می‌کند.

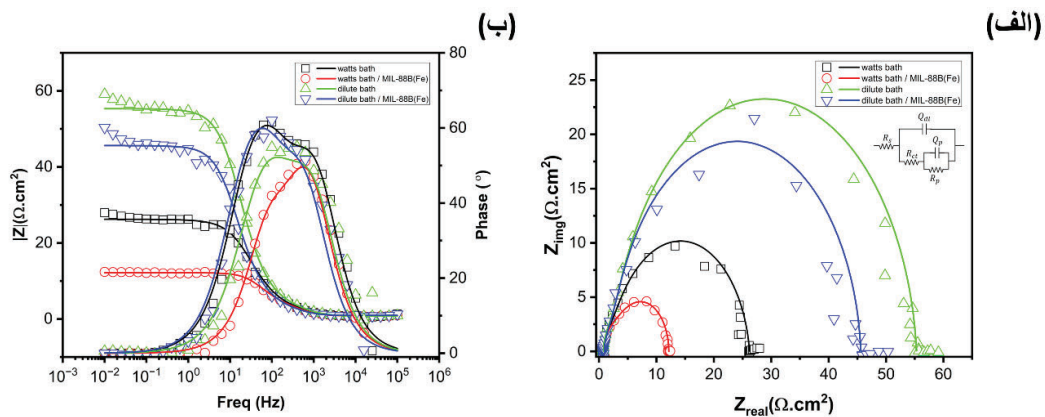
نمودار تافل که رابطه بین اضافه‌پتانسیل ( $\eta$ ) و لگاریتم چگالی جریان ( $\log j$ ) را نشان می‌دهد، بینش مهمی درباره سینتیک و مکانیسم HER فراهم می‌کند. به‌طور معمول، سه مرحله ممکن تعیین‌کننده سرعت، واکنش HER را کنترل می‌کنند:

واکنش ولمر ( $118.2 \text{ mV dec}^{-1}$ )، واکنش هیرفسکی ( $39.4 \text{ mV dec}^{-1}$ ) و واکنش تافل ( $29.6 \text{ mV dec}^{-1}$ ) شکل ۴ ج شیب تافل الکترودهای نیکل و کامپوزیتی را در محلول قلیایی ۶۰ مولار KOH نشان می‌دهد. الکتروده نیکل حاصل از حمام رقیق شیب  $115 \text{ mV dec}^{-1}$  را نشان می‌دهد که کمی کمتر از مقدار  $117 \text{ mV dec}^{-1}$  برای الکتروده حمام واتس است. این مقادیر نشان می‌دهند که HER روی هر دو سطح از مکانیسم ولمر-هیرفسکی پیروی می‌کند. شیب مشاهده‌شده بیانگر آن است که فرآیند HER در شرایط پوشش سطحی بالای جذب هیدروژن توسط مرحله هیرفسکی کنترل می‌شود؛ موضوعی که با چگالی بیشتر سایت‌های فعال روی الکتروده حمام واتس سازگار است، همان‌گونه که توسط تصاویر FESEM تأیید شده است.



شکل ۴ (الف) منحنی‌های ولتامتری روبشی خطی (LSV)، (ب) اضافه‌پتانسیل واکنش تصاعد هیدروژن (HER) در چگالی جریان ۱۰- تا ۷۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، (ج) منحنی‌های شیب تافل، و (د) مقادیر شیب تافل در چگالی جریان ۱۰- میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع.

برای درک بهتر سینتیک انتقال الکترون در فرآیند HER، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام شد (شکل ۵ الف، د) و پارامترهای به‌دست‌آمده در جدول ۱ خلاصه شده‌اند.



شکل ۵ نمودارهای EIS برای پوشش نیکل و کامپوزیت پایه نیکل حاصل از حمام‌های مختلف: (الف) نمودار نایکوئیست در هنگام انجام واکنش HER، (ب) نمودارهای بود و فاز در هنگام انجام واکنش HER.

نتایج برازش شده در جدول ۱ تفاوت‌های آشکاری میان الکترودهای مختلف نشان می‌دهد. الکترودهای حمام واتس (MIL-88B(Fe)/مترمین مقاومت انتقال بار ( $R_{ct} = 4.74 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) را در مقایسه با سایر نمونه‌ها دارد که نشان‌دهنده انتقال بار بین‌سطحی سریع‌تر و سینتیک برتر HER است. این مقدار کمی کمتر از نیکل خالص حمام واتس ( $R_{ct} = 5.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) و به‌طور قابل توجهی کمتر از مقادیر الکترودهای حمام رقیق و حمام رقیق (MIL-88B(Fe)/است) حدود ( $R_{ct} \approx 5.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). علاوه بر این، مقدار  $R_p$  برای الکترودهای MIL-88B(Fe)/واتس برابر با  $6.14 \Omega \cdot \text{cm}^2$  به‌طور چشمگیری کمتر از سایر الکترودهاست که نشان می‌دهد دینامیک جذب-واجذب هیدروژن بر سطح این الکترودها تسهیل شده است.

جدول ۱. نتایج برازش‌شده داده‌های EIS برای کاتالیست‌های نیکل در واکنش HER در محلول ۶۰۰ مولار KOH

Sample	$R_s$	$Q_{dl}$		$R_{ct}$	$Q_p$		$R_p$
	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	( $\mu\text{F}$ )	n	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	( $\mu\text{F}$ )	n	( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
Watts bath	0.78	90	1	5.2	666.4	0.9	20.62
Watts bath/MIL-88B(Fe)	0.81	150	1	4.74	1120	0.97	6.14
dilute bath	0.86	107	1	5.94	66.8	0.86	48.61
Dilute bath / MIL-88B(Fe)	0.94	129	1	5.90	229	0.91	38.78

این بهبودها ناشی از اثر هم‌افزایی میان ماتریس نیکل مزوحفره‌ای و چارچوب MIL-88B(Fe) هستند که منجر به افزایش تحرک الکترونی و آشکار شدن تعداد بیشتری از سایت‌های فعال می‌شود. در نتیجه، الکترودهای اصلاح‌شده با MIL-88B(Fe) عملکرد برتری نشان می‌دهد که منشأ آن منشأ مقاومت انتقال بار کمتر، ظرفیت بین‌سطحی بهینه‌شده و بهبود انتقال جرم در ساختار متخلخل الکترودها است.

عملکرد برتر پوشش‌های حمام رقیق به احتمال زیاد ناشی از حفظ بهتر نانوساختار MOF و تشکیل جزئی اکسیدهای آهن طی آبرکاری است که منجر به باقی ماندن سطح فعال الکتروشیمیایی بزرگ‌تر می‌شود. این موضوع همراه با تخلخل ذاتی MIL-88B(Fe) محیطی الکتروشیمیایی مناسب ایجاد می‌کند که انتقال یون را تسهیل کرده و دسترسی به سایت‌های فعال را افزایش می‌دهد؛ بنابراین، تخریب جزئی ذرات را تا حد زیادی جبران می‌کند. در نهایت، افزودن ذرات MIL-88B(Fe) به ماتریس



نیکل به‌طور قابل توجهی عملکرد الکتروکاتالیستی واکنش تولید اکسیژن را بهبود می‌بخشد. در حالی که پوشش‌های حمام واتس کاهش کمی بیشتری در اضافه‌پتانسیل داشتند، پوشش‌های حمام رقیق بهبود چشمگیرتری در سینتیک واکنش نشان دادند که از طریق کاهش درصدی بیشتر در شیب تافل مشخص می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که چارچوب MIL-88B(Fe) با وجود تخریب جزئی در طی آبکاری، همچنان توانایی ارائهٔ مزایای کاتالیزوری قابل توجهی را دارد.

## قدردانی‌ها

این پژوهش با حمایت مالی بنیاد ملی علوم ایران (INSF) تحت پروژه شماره 4037543 انجام شده است. امیرعلی فرمانی (A.F) و فرزاد نصیرپوری (F.N) همچنین از دانشگاه صنعتی سهند (SUT) برای پشتیبانی از این تحقیق قدردانی می‌کنند.

## ۴- مراجع

- [1] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, Chem. Rev. 112 (2012) 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e> WE - Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED).
- [2] X. Zhang, K. Wan, P. Subramanian, M. Xu, J. Luo, J. Fransaer, Electrochemical deposition of metal-organic framework films and their applications, J. Mater. Chem. A 8 (2020) 7569–7587. <https://doi.org/10.1039/d0ta00406e> WE - Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED).
- [3] J.B. Baruah, Coordination polymers in adsorptive remediation of environmental contaminants, Coord. Chem. Rev. 470 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214694>.
- [4] W.T. Li, X.T. Guo, P.B. Geng, M. Du, Q.L. Jing, X.D. Chen, G.X. Zhang, H.P. Li, Q. Xu, P. Braunstein, H. Pang, Rational Design and General Synthesis of Multimetallic Metal-Organic Framework Nano-Octahedra for Enhanced Li-S Battery, Adv. Mater. 33 (2021). <https://doi.org/10.1002/adma.202105163>.
- [5] T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, O.M. Yaghi, Tailored porous materials, Chem. Mater. 11 (1999) 2633–2656. <https://doi.org/10.1021/cm9805929> WE - Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED).
- [6] V.C. Menon, S. Komarneni, Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: A review, J. POROUS Mater. 5 (1998) 43–58. <https://doi.org/10.1023/A:1009673830619> WE - Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED).



- [7] H. Zhu, H.Y. Liu, I. Zhitomirsky, S.P. Zhu, Preparation of metal-organic framework films by electrophoretic deposition method, *Mater. Lett.* 142 (2015) 19–22. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.113> WE - Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED).
- [8] H. Ren, T.X. Wei, *Electrochemical Synthesis Methods of Metal-Organic Frameworks and Their Environmental Analysis Applications: A Review*, *CHEMELECTROCHEM* 9 (2022). <https://doi.org/10.1002/celec.202200196>.
- [9] S.H. Hong, S.H. Ahn, J. Choi, J.Y. Kim, H.Y. Kim, H.J. Kim, J.H. Jang, H. Kim, S.K. Kim, High-activity electrodeposited NiW catalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 629–635. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.040>.
- [10] R. Palaniappan, G.G. Botte, Effect of ammonia on Pt, Ru, Rh, and Ni cathodes during the alkaline hydrogen evolution reaction, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 17429–17441. <https://doi.org/10.1021/jp405191c>.
- [11] N.K. Mahale, S.T. Ingle, Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on nano-nickel decorated graphene electrode, *Energy* 119 (2017) 872–878. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.053>.
- [12] S.H. Ahn, H.Y. Park, I. Choi, S.J. Yoo, S.J. Hwang, H.J. Kim, E. Cho, C.W. Yoon, H. Park, H. Son, J.M. Hernandez, S.W. Nam, T.H. Lim, S.K. Kim, J.H. Jang, Electrochemically fabricated NiCu alloy catalysts for hydrogen production in alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 13493–13501. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.103>.
- [13] S. Shajirati, F. Nasirpour, A. Farmani, L. Jafari-Foruzin, Enhancing the Performance of Nanocrystalline Nickel Cathodes via Electrodeposition for Use in Ni-Zn Batteries: Morphological and Crystallographic Structure Optimization, *J. Electrochem. Soc.* 172 (2025) 020506. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/adad47>.
- [14] A.A. Farmani, F. Nasirpour, Boosting hydrogen and oxygen evolution reactions on electrodeposited nickel electrodes: Via simultaneous mesoporosity, magnetohydrodynamics and high gradient magnetic force, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 24782–24799. <https://doi.org/10.1039/d0ta06906j>.
- [15] A. Farmani, F. Fahimi, F. Nasirpour, Relationship between degradation mechanism and water electrolysis efficiency of electrodeposited nickel electrodes, *Npj Mater. Degrad.* 9 (2025) 25. <https://doi.org/10.1038/s41529-025-00572-z>.
- [16] X. Wang, R. Tong, Y. Wang, H. Tao, Z. Zhang, H. Wang, Surface Roughening of Nickel Cobalt Phosphide Nanowire Arrays/Ni Foam for Enhanced Hydrogen Evolution Activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8



- (2016) 34270–34279. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07226>.
- [17] S.H. Ahn, S.J. Hwang, S.J. Yoo, I. Choi, H.J. Kim, J.H. Jang, S.W. Nam, T.H. Lim, T. Lim, S.K. Kim, J.J. Kim, Electrodeposited Ni dendrites with high activity and durability for hydrogen evolution reaction in alkaline water electrolysis, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 15153–15159. <https://doi.org/10.1039/c2jm31439h>.
- [18] S.H. Ahn, I. Choi, H.Y. Park, S.J. Hwang, S.J. Yoo, E. Cho, H.J. Kim, D. Henkensmeier, S.W. Nam, S.K. Kim, J.H. Jang, Effect of morphology of electrodeposited Ni catalysts on the behavior of bubbles generated during the oxygen evolution reaction in alkaline water electrolysis, *Chem. Commun.* 49 (2013) 9323–9325. <https://doi.org/10.1039/c3cc44891f>.
- [19] X. Luo, H. Zhao, X. Tan, S. Lin, K. Yu, X. Mu, Z. Tao, P. Ji, S. Mu, Fe-S dually modulated adsorbate evolution and lattice oxygen compatible mechanism for water oxidation, *Nat. Commun.* 15 (2024) 8293. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-52682-y>.
- [20] X. Tao, L. Hou, X. Wang, J. Jin, H. Li, F. Gao, Iron and oxygen vacancies co-modulated adsorption evolution and lattice oxygen dual-path mechanism for water oxidation, *Nat. Commun.* 16 (2025) 8788. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-63844-x>.
- [21] L. Shi, T. Wang, H.B. Zhang, K. Chang, X.G. Meng, H.M. Liu, J.H. Ye, An Amine-Functionalized Iron(III) Metal-Organic Framework as Efficient Visible-Light Photocatalyst for Cr(VI) Reduction, *Adv. Sci.* 2 (2015). <https://doi.org/10.1002/advs.201500006> WE - Science Citation Index Expanded (SCI-EXPANDED).
- [22] M. Morsy, S.S. Hassan, H.M. Shaker, K.M. Ismail, Synthesis and characterization of MIL-88B (Fe) MOF for high-performance humidity sensing, *Sensors Actuators B Chem.* 438 (2025) 137806.
- [23] Y. An, X. Lv, W. Jiang, L. Wang, Y. Shi, X. Hang, H. Pang, The stability of MOFs in aqueous solutions—research progress and prospects, *Green Chem. Eng.* 5 (2024) 187–204. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.07.004>.

## بررسی اثر دما و زمان تمپر بر ریزساختار و خواص مکانیکی فولادهای کروم-مولیبدن

سارا زارعی<sup>۱\*</sup>، بهمن میرزاخانی<sup>۲</sup>، یوسف پاینده<sup>۳</sup>، ایمان محمدی<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شناسایی و انتخاب مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک
- ۲- دانشیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک
- ۳- استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک
- ۴- کارشناسی ارشد شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، رئیس مهندسی جوش مواد؛ شرکت ماشین سازی اراک

\*s.zarei.01@msc.araku.ac.ir

### چکیده

فولادهای کم‌آلیاژ کروم-مولیبدن از فولادهای پرکاربرد در صنایع به‌ویژه نفت و گاز هستند. در این پژوهش، اثر دما و زمان تمپر بر خواص کششی، سختی و ریزساختار فولادهای گرید ۱۱ و ۲۲ بررسی شد. بدین منظور نمونه‌ها پس از آستنیت‌دهی در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت و کوئنچ در آب، در دماهای ۶۵۰، ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های ۲، ۵، ۱۰ و ۲۴ ساعت تمپر شدند. نتایج آزمایش مکانیکی نشان داد با افزایش دما و زمان تمپر، استحکام و سختی کاهش یافته و ازدیاد طول و شکل‌پذیری به دلیل رشد کاربیدها و کاهش تنش‌های داخلی افزایش می‌یابد. همچنین تمپر در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۰ ساعت با بروز سختی ثانویه همراه بوده‌است. مقایسه دو گرید نشان داد که فولاد گرید ۲۲ به دلیل درصد بالاتر کروم و مولیبدن، در دماهای پایین‌تر تمپر استحکام بیشتری نسبت به گرید ۱۱ دارد.

کلمات کلیدی: فولاد کروم-مولیبدن، تمپر، ریزساختار، خواص کششی

### ۱- مقدمه

استحکام و چقرمگی شکست از مهم‌ترین ویژگی‌های مورد نیاز برای مخازن تحت فشار هستند که نقش اساسی در ایمنی و دوام آن‌ها دارند. برای دستیابی به این اهداف، دو رویکرد اصلی وجود دارد: بهبود خواص مواد موجود یا توسعه مواد جدید. در میان مواد موجود، فولادهای کم‌آلیاژ کروم-مولیبدن به دلیل خواص مکانیکی مطلوب، به‌طور گسترده در صنایع پتروشیمی و نیروگاهی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. این فولادها از پرکاربردترین فولادهای مقاوم به حرارت به‌شمار می‌روند و بیش از نیم قرن است که در ساخت تجهیزات دما و فشار بالا مانند مخازن تحت فشار و مبدل‌های حرارتی به کار گرفته می‌شوند. ویژگی‌هایی مانند استحکام بالا، چقرمگی مناسب و مقاومت در برابر خزش، عملکرد پایدار آن‌ها را در محدوده دمایی ۲۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تضمین می‌کند [۲، ۳ و ۴]. افزودن عناصر آلیاژی کروم و مولیبدن در بهبود رفتار این فولادها نقش اساسی دارد؛ کروم با تشکیل کاربیدهای پیچیده موجب افزایش سختی و مقاومت در برابر اکسیداسیون و خوردگی می‌شود، در حالی که مولیبدن با تقویت محلول جامد، موجب افزایش استحکام تسلیم و کششی و پایداری حرارتی در دماهای بالا می‌گردد [۵ و ۶]. یکی از مهم‌ترین چالش‌های این فولادها، پدیده تخریب هیدروژنی در دمای بالا<sup>۱</sup> است که در اثر نفوذ هیدروژن و واکنش آن با کاربیدها، موجب تردی و افت خواص مکانیکی می‌شود. بنابراین، کنترل ریزساختار از طریق عملیات حرارتی اهمیت ویژه‌ای دارد [۷ و ۸] به طور کلی، مطالعات پیشین تایید می‌کنند که دما و زمان عملیات حرارتی نوع و پایداری کاربیدها را

<sup>1</sup> High Temperature Hydrogen Attack

تعیین کرده و این تغییرات اثر مستقیمی بر خواص مکانیکی و مقاومت فولاد در برابر حمله هیدروژنی در دماهای بالا دارند. عملیات حرارتی، به‌ویژه تمپر، با تنظیم دقیق دما و زمان انجام، ترکیب بهینه‌ای از استحکام، سختی و چقرمگی را فراهم می‌سازد [۹ و ۱۰] در میان گریدهای مختلف فولادهای کروم-مولیبدن، گریدهای ۱۱ و ۲۲ به دلیل تعادل مناسب میان استحکام، پایداری حرارتی و مقاومت به خزش، بیشترین کاربرد را در تجهیزات تحت فشار دارند عملکرد و دوام این فولادها به‌طور مستقیم به نوع و پارامترهای عملیات حرارتی وابسته است، و انتخاب دقیق شرایط تمپر می‌تواند نقش تعیین‌کننده‌ای در ایمنی و طول عمر تجهیزات داشته باشد [۱۱]. هدف این پژوهش، بررسی اثر دما و زمان تمپر بر ریزساختار و خواص مکانیکی فولادهای کروم-مولیبدن گرید ۱۱ و ۲۲ و مقایسه رفتار آن‌ها در شرایط حرارتی مختلف است.

## ۲- روش پژوهش

نمونه‌های فولاد کروم-مولیبدن گرید ۱۱ و ۲۲ مطابق استاندارد ASTM A۳۸۷ تهیه شدند. این فولادها با ترکیب اسمی ۱.۲۵Cr-۰.۵Mo (گرید ۱۱) و ۲.۲۵Cr-۱Mo (گرید ۲۲) شناخته می‌شوند. برای هر گرید، ۱۲ نمونه آماده شد و در مجموع ۲۴ نمونه مورد بررسی قرار گرفت. دو مدل نمونه برای انجام آزمون‌های مختلف آماده گردید:

**الف) نمونه‌های آزمون کشش:** به‌صورت استوانه‌ای و مطابق با استاندارد ASTM A۳۷۰ تهیه شدند. قطر قسمت موثر نمونه‌ها حدود ۱۲/۵ میلی‌متر و طول گیج آن‌ها ۵۰ میلی‌متر در نظر گرفته شد. این نمونه‌ها پس از ماشین‌کاری، تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. پس از هر عملیات حرارتی، آزمون کشش برای تعیین استحکام تسلیم، استحکام کششی نهایی و ازدیاد طول انجام شد در شکل ۱ دو نوع از نمونه‌های شکست مربوط به فولد گرید ۱۱ و ۲۲ آورده شده است.

**ب) نمونه‌های متالوگرافی:** به‌صورت مکعب مستطیل تخت با ابعاد ۲×۱×۰/۵ سانتی‌متر از همان فولادها برش داده شدند تا بررسی ریزساختار و توزیع کاربیدها و همچنین سختی نمونه‌ها انجام گیرد. این نمونه‌ها تحت شرایط حرارتی مشابه نمونه‌های کشش (همان دما و زمان تمپر) عملیات شدند.

جدول ۱- ترکیبات شیمیایی نمونه‌های گرید ۱۱ و ۲۲ طبق استاندارد ASTM A۳۸۷

گرید	مولیبدن	کروم	سیلیسیم	گوگرد	فسفر	منگنز	کربن
۲۲	۰/۹۰-۱/۱۰	۲/۰۰-۲/۵۰	۰/۵۰	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۰/۰۳-۰/۰۶	۰/۰۵-۰/۱۵
۱۱	۰/۴۵-۰/۶۵	۱/۰۰-۱/۵۰	۰/۵۰-۰/۸۰	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۰/۰۴۰-۰/۰۶۵	۰/۰۵-۰/۱۷



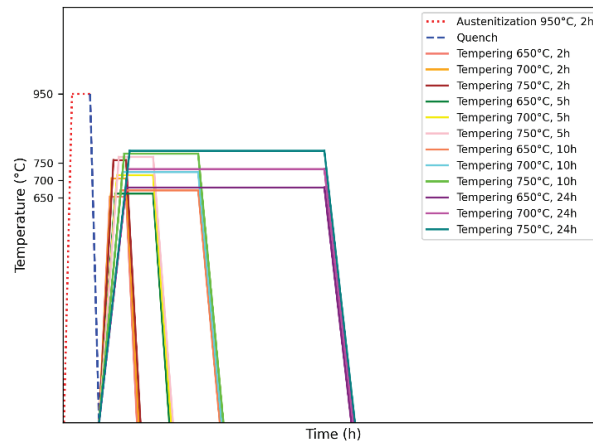
شکل ۱- تصاویر نمونه‌های کششی دو فولاد گرید ۱۱ و ۲۲ بعد از عملیات حرارتی به ترتیب در دمای ۶۵۰ و ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و پس از شکست.

برای سهولت در شناسایی نمونه‌ها، سیستم کدگذاری F تعریف شد. در این روش، نوع فولاد با F۱۱ یا F۲۲ مشخص می‌شود و اعداد داخل پرانتز (x-y) به ترتیب نشان‌دهنده دمای تمپر و زمان تمپر هستند که در این جا x نشان‌دهنده دمای عملیات تمپر که اعداد ۱، ۲ و ۳ به ترتیب بیانگر دماهای ۶۵۰، ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. و y نشان‌دهنده زمان عملیات تمپر اعداد ۱، ۲، ۳ و ۴ به ترتیب بیانگر زمان‌های ۲، ۵، ۱۰ و ۲۴ ساعت می‌باشد. به‌عنوان نمونه، کد (۳-۲) F۱۱ بیانگر فولاد گرید ۱۱ تمپر شده در ۷۰۰ سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت است. شکل ۲ سیکل عملیات حرارتی گرید ۱۱ و ۲۲ را نشان می‌دهد، عملیات حرارتی شامل سه مرحله بود:

۱- آستنیت‌دهی در دمای ۹۵۰ سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت

۲- کوئنچ در آب برای تشکیل ساختار اولیه

۳- تمپر در دماهای ۶۵۰، ۷۰۰ و ۷۵۰ سانتی‌گراد به مدت ۲، ۵، ۱۰ و ۲۴ ساعت



شکل ۲- سیکل عملیات حرارتی گرید ۱۱ و ۲۲

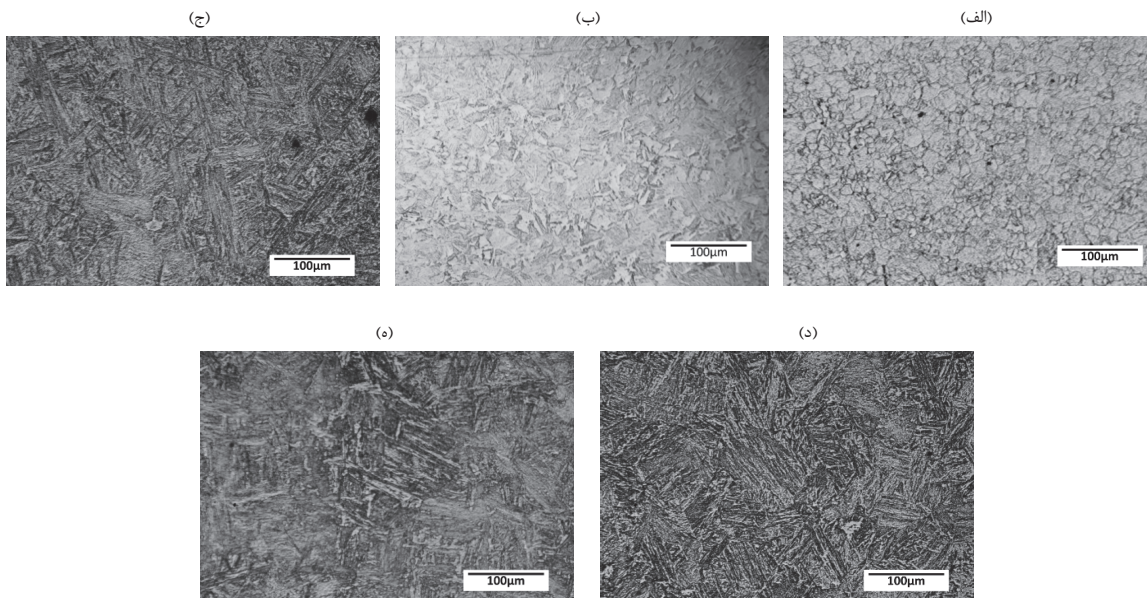
## ریزساختار و خواص مکانیکی

پس از عملیات حرارتی، آزمون کشش و آزمون سختی به روش ویکرز مطابق با استاندارد ASTM A۳۷۰ انجام شد. برای انجام آزمون سختی ویکرز، ابتدا سطح مقطع عرضی نمونه‌ها با استفاده از روش‌های متالوگرافی آماده‌سازی شد. آزمون سختی به روش ویکرز، با استفاده از دستگاه سختی‌سنج دیجیتال تحت شرایط بار (۳/HV) و زمان ماند ۲۵ ثانیه انجام گرفت. برای هر نمونه، سه نقطه تصادفی روی سطح اچ شده انتخاب شد. سپس قطرهای عمودی و افقی هر اثر فرورفتگی اندازه‌گیری گردید

و میانگین آن‌ها به‌عنوان قطر مورد استفاده قرار گرفت. مقدار سختی نهایی هر نقطه به‌صورت خودکار توسط نرم‌افزار دستگاه محاسبه شد و میانگین سه مقدار به‌عنوان عدد سختی نهایی هر نمونه گزارش شد. برای بررسی ریزساختار از میکروسکوپ نوری (OM) در بزرگنمایی ۵۰x تا ۱۰۰۰x برابر و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در بزرگنمایی‌های ۵۰۰x تا ۲۰۰۰۰x برابر استفاده گردید، بدین منظور نمونه‌ها پس از عملیات حرارتی و برش از ناحیه موردنظر، بدون مانت رزینی آماده‌سازی شدند برای حذف ناهمواری‌ها و اثرات ناشی از برش، سطح نمونه‌ها به‌صورت مرحله‌ای با سنباده‌های سیلیکون کاربید (SiC) با دانه‌بندی‌های متوالی تحت فشار یکنواخت و با استفاده از آب به‌عنوان روانکار، سایش داده شد. و برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها در محلول نیتال ۵ درصد به مدت ۱۵ ثانیه اچ شدند. برای بررسی تغییرات ریزساختاری نمونه‌های تمپر شده در دماها و زمان‌های مختلف، از تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD) با نرم‌افزار X'Pert استفاده شد.

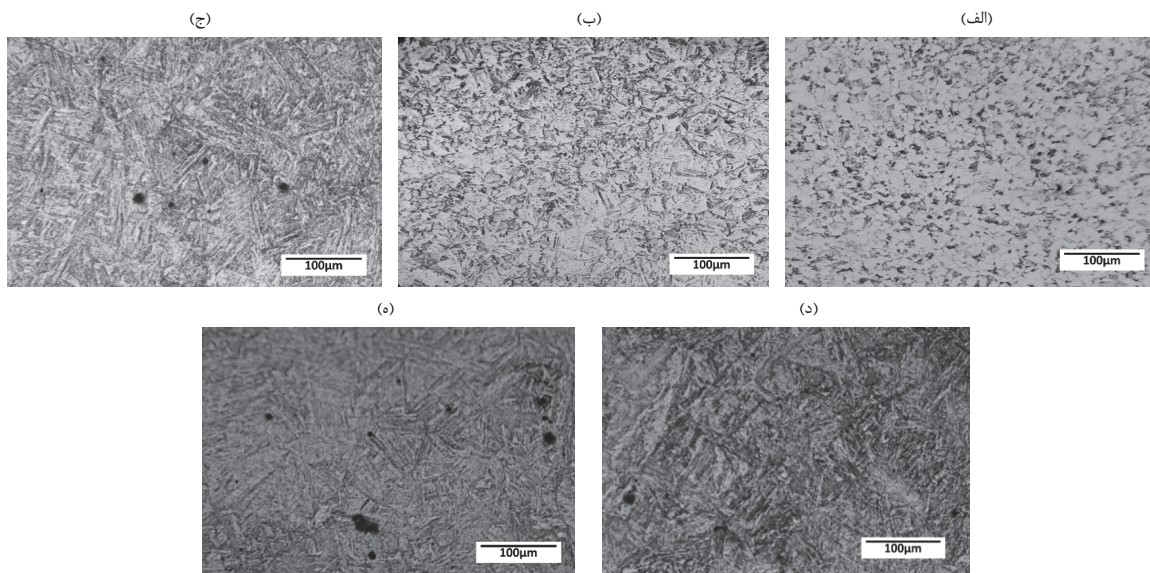
### ۳- نتایج و بحث

ریزساختار نمونه‌های فولاد کروم-مولیبدن گرید ۱۱ و ۲۲ پس از آستنیت به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۵۰ سانتی‌گراد و کوئنچ در آب، عمدتاً شامل فریت و مارتنزیت تمپر شده بود. تصاویر میکروسکوپ نوری که با افزایش دما و زمان تمپر، مورفولوژی ساختار به سمت فازهای نرم‌تر و پایدارتر تغییر یافته است. در دماهای پایین‌تر (۶۵۰ سانتی‌گراد) ساختار نسبتاً ریزتر و مرزهای فریت-مارتنزیت مشخص‌تر بود، در حالی‌که با افزایش دما تا ۷۵۰ سانتی‌گراد، مرزها نرم‌تر و فاز فریتی غالب ترشد.



شکل ۳ - تصاویر ریزساختار فولاد کروم-مولیبدن گرید ۱۱ با میکروسکوپ نوری با نیتال ۵ درصد، الف) ساختار اولیه قبل از آستنیت و کوئنچ (ب) ساختار پس از آستنیت در دمای ۹۵۰ به مدت ۲ ساعت کوئنچ در آب (ج) تمپر در دمای ۶۵۰ (د)، در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد (ه) در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد.

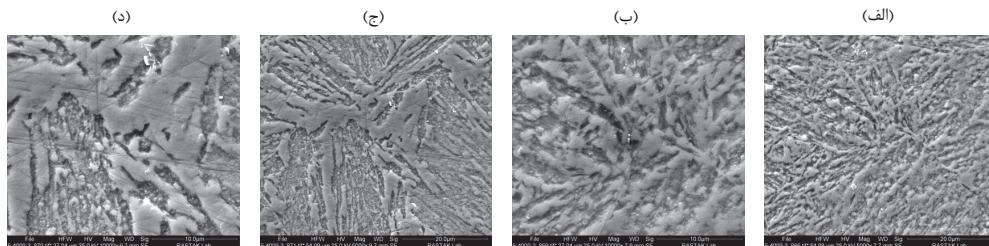
در شکل ۳ (الف) ساختار اولیه فولاد گرید ۱۱ در این مرحله عمدتاً فریتی است و بر خلاف گرید ۲۲ نواحی پرلیتی کمی مشاهده می‌شود. شکل ۳ (ب) پس از آستنیت‌سازی و کوئنچ در این مرحله، ساختار به مارتنزیت تبدیل شده است. نواحی تیره و سوزنی شکل، نمایانگر ساختار تیغه‌ای مارتنزیت هستند که در اثر کوئنچ تشکیل شده‌اند. شکل ۳ (ج) ریزساختار فولاد را پس از تمپر در ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد؛ ساختار مارتنزیتی دچار تغییر شده است. مرزهای تیغه‌ای نرم‌تر شده است و ساختار به فریت تبدیل شده است در این دما ساختار فریت متراکم تر و با مرز دانه‌های زیاد است. با افزایش دمای تمپر یعنی در دماهای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد شکل ۳ (د) و ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد شکل ۳ (ه)، ساختار یکنواخت‌تر شده و دانه‌های فریت بزرگتر شده‌اند.



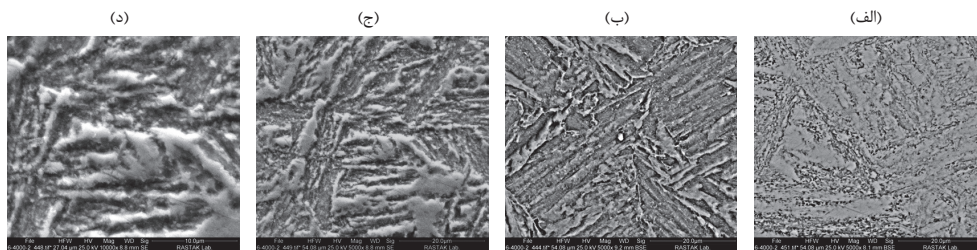
شکل ۴ - تصاویر ریزساختار فولاد کروم-مولیبدن گرید های ۲۲ با میکروسکوپ نوری با نیتال ۵ درصد، الف) ساختار اولیه قبل از آستنیت‌سازی و کوئنچ (ب) ساختار پس از آستنیت‌سازی در دمای ۹۵۰ به مدت ۲ ساعت کوئنچ در آب (ج) تمپر در دمای ۶۵۰ (د)، در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد (ه) در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد.

در شکل ۴، ریزساختار فولاد کروم-مولیبدن گرید ۲۲ را در چهار مرحله مختلف از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. این تصاویر با استفاده از میکروسکوپ نوری تهیه شده‌اند شکل ۴ (الف) قبل از آستنیت‌سازی و کوئنچ، در این مرحله، ساختار شامل فازهای فریت (روشن) و پرلیت (تیره) است. فریت با رنگ روشن و زمینه یکنواخت و پرلیت به صورت نواحی تیره پراکنده در ساختار دیده می‌شود. این ترکیب نشان‌دهنده ساختار فولاد در حالت اولیه است. شکل ۴ (ب) پس از آستنیت‌سازی و کوئنچ در این تصویر، ساختار مارتنزیتی به خوبی قابل مشاهده است. تیغه‌های سوزنی شکل، مشخصه‌ی تشکیل مارتنزیت هستند. ساختار به مراتب سخت‌تر و شکننده‌تر شده است. شکل ۴ (ج) پس از تمپر در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، در این مرحله، ساختار مارتنزیتی اولیه دچار تغییرات شده است و به ساختار فریتی تبدیل شده است. شکل ۴ (د) پس از تمپر در دمای ۷۵۰ درجه

سانتی‌گرا، ساختار ظاهری یکنواخت‌تر و نرم‌تر پیدا کرده است. به منظور بررسی بیشتر تغییرات ریزساختاری ناشی از عملیات تمپر در دماها و زمان‌های مختلف، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ها تهیه شد.



شکل ۵ - تصاویر SEM گرید ۱۱ (الف و ب) در دمای ۶۵۰ و زمان ۵ ساعت و (ج و د) در دمای ۷۵۰ و زمان ۲۴ ساعت در بزرگنمایی‌های ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰.



شکل ۶ - تصاویر SEM گرید ۲۲ (الف و ب) در دمای ۶۵۰ و (ج و د) در دمای ۷۵۰ و زمان ۲۴ ساعت در بزرگنمایی‌های ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ با BSE و SE

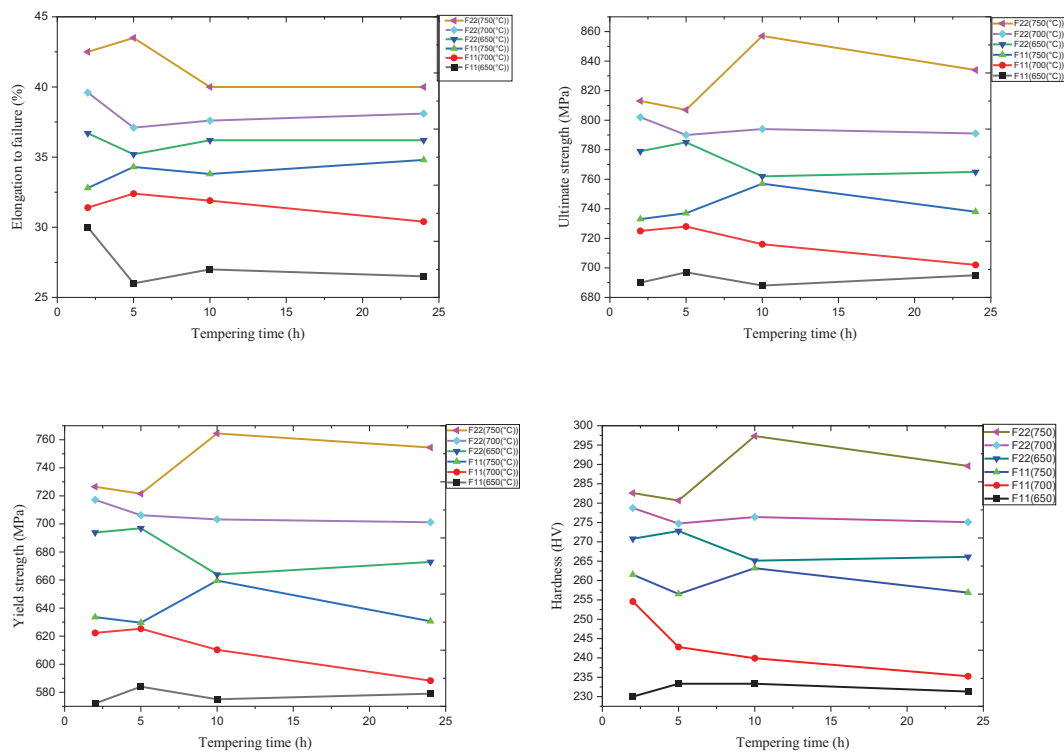
تصاویر الکترونی روبشی شکل‌های ۵ و ۶ مربوط به گریدهای ۱۱ و ۲۲ نشان می‌دهند که در دما و زمان پایین‌تر، ریزساختار فریتی به‌صورت ریزدانه همراه با رسوبات بسیار ریز مشاهده می‌شود. با افزایش دما و زمان تمپر، رشد دانه‌های فریت و کاهش مرزهای دانه‌ی ظریف به‌وضوح قابل مشاهده است.

## نتایج خواص مکانیکی

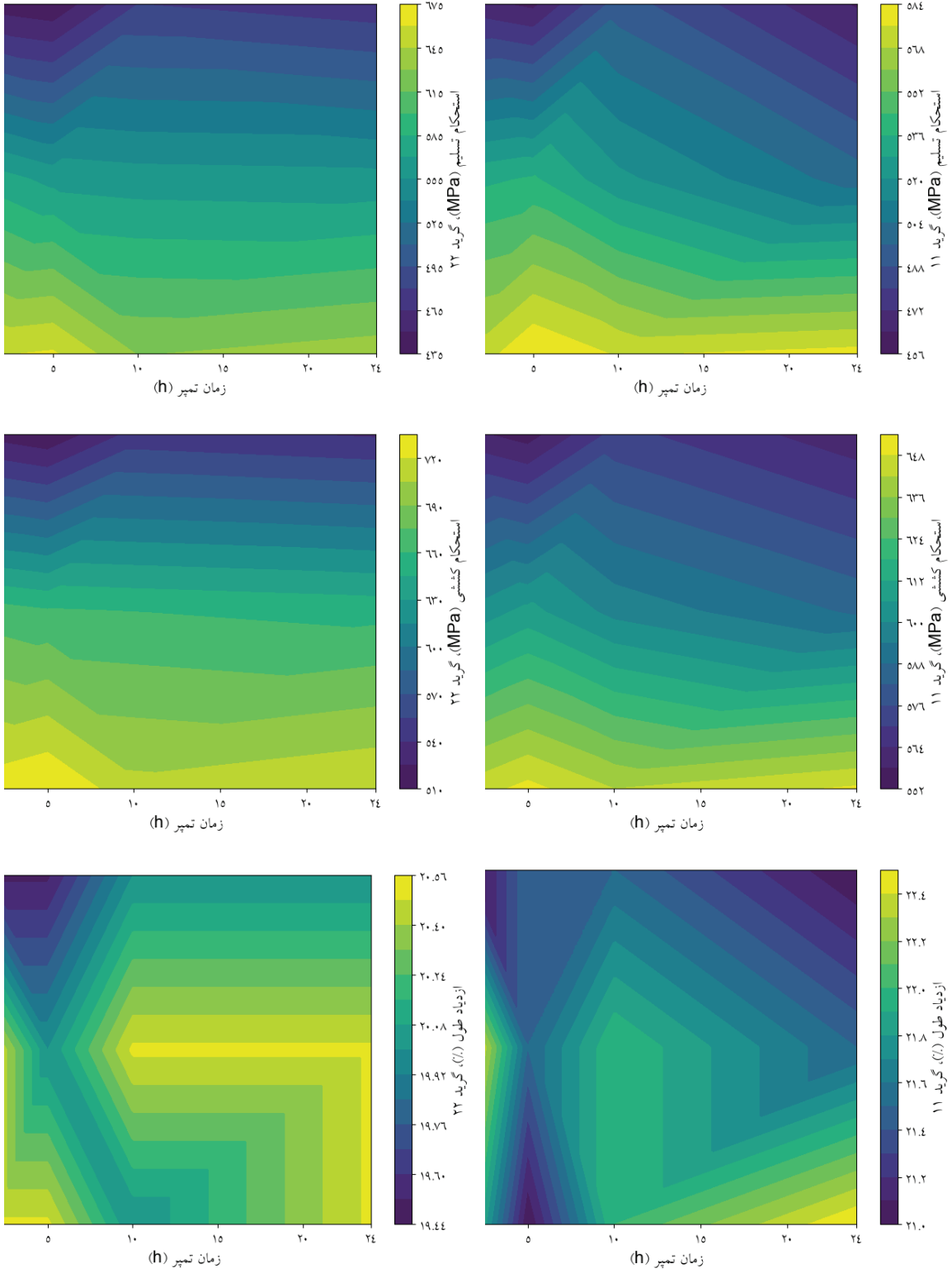
براساس نتایج [۱۲] افزایش دما و زمان تمپر باعث کاهش استحکام و سختی می‌شود، دو عامل در کاهش خواص مکانیکی نقش کلیدی داشتند. افزایش غلظت کروم و مولیبدن در کاربیدها، که موجب کاهش این عناصر در زمینه شد و استحکام محلول جامد را تضعیف کرد و عامل دوم درشت‌شدن کاربیدها در مرز دانه‌ها، که رفتار مکانیکی تردتر را به همراه دارد.

در این پژوهش با بررسی داده‌های مکانیکی حاصل از آزمون کشش نمونه‌های تمپر شده در دماها و زمان‌های مختلف نشان داده است که با افزایش دما و زمان عملیات تمپر، به دلیل رشد کاربیدها و کاهش تنش داخلی، خواصی چون استحکام کششی نهایی ( $\sigma_{UTS}$ ) و استحکام تسلیم ( $\sigma_y$ ) و سختی کاهش یافته و در مقابل، ازدیاد طول (El) یا چقرمگی افزایش یافته است. نمودارهای شکل ۷ نتایج خواص مکانیکی را برای هر دو گرید نشان می‌دهد. با این حال، در برخی شرایط مانند دمای ۷۵۰

درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۰ ساعت در گرید ۲۲، افزایش موضعی استحکام مشاهده شد که ناشی از بروز سختی ثانویه کاربیدها و محدود شدن حرکت نابجایی‌ها است. بنابراین، تغییرات خواص مکانیکی ناشی از برهم‌کنش دو عامل اصلی است رشد کریستالیت‌ها که منجر به کاهش استحکام می‌شود و پایداری یا رسوب مجدد کاربیدها که در برخی شرایط موجب افزایش موضعی استحکام می‌شود. از نظر مقایسه‌ای، فولاد گرید ۲۲ در دماهای پایین‌تر استحکام بیشتری نسبت به گرید ۱۱ داشت، اما با افزایش دما، تفاوت این دو گرید کاهش یافته و هر دو به مقادیر مشابهی رسیدند. در هر دو گرید، افزایش دمای تمپر منجر به کاهش تدریجی استحکام کششی نهایی شده است. در گرید ۱۱، بالاترین مقدار استحکام کششی، ۶۹۷ مگاپاسکال گزارش شد که مربوط به دمای ۶۵۰ سانتی‌گراد و زمان ۵ ساعت بوده است. در دمای ۷۵۰ سانتی‌گراد، با افزایش زمان تمپر به ۱۰ ساعت، مقدار استحکام کششی مجدداً افزایش نسبی یافت که ناشی از رسوب مجدد کاربیدها و سختی ثانویه است. در گرید ۲۲ نیز، در دمای ۷۵۰ سانتی‌گراد و زمان ۱۰ ساعت، استحکام کششی از مقدار پایین‌تر مجدداً به حدود ۶۱۳ مگاپاسکال افزایش یافته که مشابه رفتار گرید ۱۱ است. نمودارهای برون‌یابی خواص کششی ارائه‌شده در شکل ۸ توزیع تغییرات خواص کششی نمونه‌ها را به‌عنوان تابعی از دما و زمان تمپر نشان می‌دهند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در زمان‌ها و دماهای پایین‌تر، مقادیر مربوط به خواص کششی در سطح بالاتری قرار دارند، اما با افزایش دما و زمان تمپر، یک روند کاهشی تدریجی مشاهده می‌شود. این کاهش پیوسته با رنگ‌های تیره‌تر در نواحی بالایی نمودار و افزایش مقدار با رنگ‌های روشن‌تر در دماهای پایین‌تر نمایش داده شده است. تغییرات نمودار نشان می‌دهد که افزایش دما و زمان تمپر سبب کاهش استحکام شده است. به‌طور کلی، نمودارها روند یکنواخت تغییرات خواص را با افزایش شدت عملیات تمپر به خوبی آشکار می‌سازند.

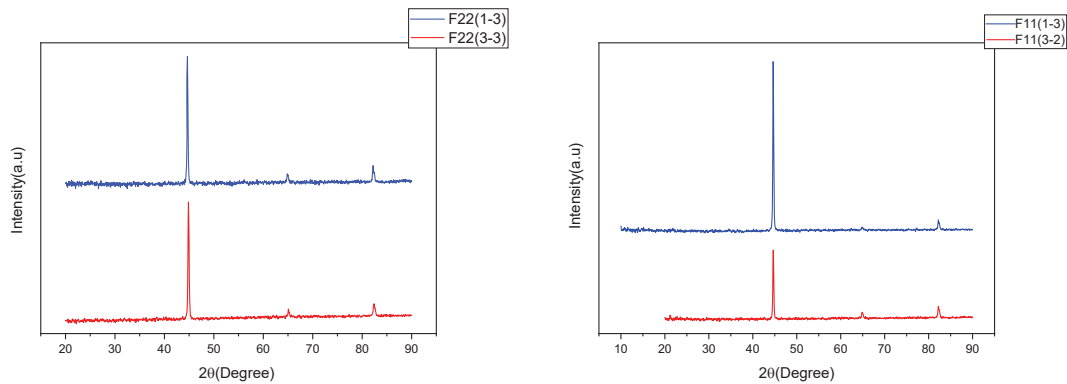


شکل ۷ - نمودارهای خواص مکانیکی گرید ۱۱ و ۲۲ در زمان‌ها و دماهای مختلف تمپر.



شکل ۸ - برون یابی خواص کششی گرید ۱۱ و ۲۲ پس از تمپیر در زمان‌ها و دماهای مختلف.

با افزایش دما و زمان تیمپر، کاربیدها بزرگ‌تر و درشت‌تر می‌شوند یا در مرز دانه‌ها جمع می‌شوند. این باعث کاهش تنش‌های داخلی در زمینه فریتی می‌شود و پیک فریت باریک‌تر می‌شود الگوی پراش XRD نمونه‌های گرید ۱۱ و ۲۲ در دماها و زمان‌های مختلف تیمپر در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹ - الگوی پراش XRD نمونه تیمپر شده گرید ۱۱ و ۲۲ در دماها و زمان‌های مختلف تیمپر.

کاربیدهای ریز غنی از کروم و غنی از مولیبدن که پس از کوئنچ پراکنده هستند، با افزایش دما و زمان تیمپر رشد کرده و بزرگ‌تر و متمرکزتر می‌شوند. این رشد کاربیدها باعث می‌شود که تنش‌های داخلی در زمینه فریت کاهش یابد که خود نیز منجر به باریک‌تر شدن پیک‌های XRD و افزایش چقرمگی و شکل‌پذیری فولاد می‌شود. بنابراین، کاهش FWHM و رشد اندازه بلورها در دماهای بالاتر مثلاً در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان‌دهنده کاهش کرنش شبکه، نظم بیشتر بلورها و تکامل کاربیدها است، که ترکیب آن‌ها با هم، خواص مکانیکی فولاد را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر دما و زمان تیمپر بر ریزساختار و خواص مکانیکی فولادهای کروم-مولیبدن گرید ۱۱ و ۲۲ در دماها و زمان‌های مختلف تیمپر بررسی شد نتایج به شرح زیر است:

۱. تیمپر در بازه ۶۵۰ تا ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد، کاربیدهای غنی از Cr و Mo رشد کرده و درشت‌تر شدند و کاهش تنش‌های داخلی موجب باریک شدن پیک‌های XRD شد. بیشترین مقدار استحکام تسلیم و کششی به ترتیب ۶۶۲ و ۷۴۱ مگاپاسکال مربوط به دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۵ ساعت برای گرید ۲۲ است.
۲. از نظر خواص مکانیکی، افزایش دما و زمان تیمپر سبب کاهش استحکام و سختی و افزایش شکل‌پذیری شد. در گرید ۱۱، استحکام تسلیم حدود ۱۹ درصد و سختی حدود ۱۰ درصد کاهش یافت، در حالی که ازدیاد طول حدود ۱۰ درصد افزایش نشان داد. در گرید ۲۲، استحکام تسلیم ۲۹ درصد و سختی ۲۰ درصد کاهش یافت و ازدیاد طول حدود ۲۲ درصد افزایش پیدا کرد. این تغییرات ناشی از تجزیه مارتنزیت، کاهش تنش‌های داخلی و رشد کاربیدها است.



۳. در هر دو گرید، پدیده سختی ثانویه در ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۰ ساعت مشاهده شد؛ جایی که سختی، استحکام تسلیم و کششی برخلاف روند کاهشی، افزایش یافت که ناشی از رسوب‌گذاری مجدد کاربدهای پایدار است.

۴. مقایسه دو فولاد نشان داد که گرید ۲۲ به دلیل محتوای بالاتر کروم و مولیبدن در دماهای پایین‌تر استحکام بیشتری دارد، اما با افزایش دما افت استحکام آن بیش‌تر از گرید ۱۱ است، که حساسیت بیشتر آن را به تمپر شدید نشان می‌دهد.

۵. در مجموع، نتایج بیانگر نقش کلیدی کنترل دما و زمان تمپر در تنظیم استحکام، سختی، چقرمگی و پایداری ریزساختاری فولادهای کروم-مولیبدن است و می‌تواند در انتخاب شرایط بهینه عملیات حرارتی برای کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

## ۵- مراجع:

- [۱] Dixit, Swadesh, Vikas Chaudhari, and D. M. Kulkarni. "Effect of tempering time on mechanical and fracture behavior of SA 387 Gr. 11 pressure vessel steel." *Journal of Materials Processing Technology* 276 (2020): 1164-19.
- [2] Valentini, Renzo, and A. Salina. "Influence of microstructure on hydrogen embrittlement behaviour of 2-25Cr-1 Mo steel." *Materials science and technology* 10.10 (1994): 908-914.
- [3] Chen, Jiangbiao, Huibin Liu, Zhenya Pan, Kun Shi, Hanqian Zhang, and Jinfu Li. "Carbide evolution and service life of simulated post weld heat treated 2.25 Cr-1Mo steel." *Materials Science and Engineering: A* 622 (2015): 153-159.
- [4] Tiejian, S. U., et al. "Tempering precipitates of steel 1.25 Cr-0.5 Mo and their effects on its hydrogen attack resistance." *Acta Metall Sin* 34.4 (1998): 393-399.
- [5] Muránsky, O., H. Zhu, S-L. Lim, K. Short, J. Cairney, and M. Drew. "On the evolution of mechanical properties and microstructure of ferritic-bainitic (FB) 2.25 Cr-1Mo (Grade 22) steel during high-temperature creep." *Materialia* 9 (2020): 100513.
- [6] Jha, B. B., B. K. Mishra, and S. N. Ojha. "Effect of Microstructural Variation on Hardness Degradation of 2.25 Cr-1Mo Steel and Its Impact on Residual Life Assessment." *Canadian Metallurgical Quarterly* 49.3 (2010): 293-300.
- [7] Alshahrani, M. A. M., S. W. Ooi, M. Hörnqvist Colliander, G. M. A. M. El-Fallah, and H. K. D. H. Bhadeshia. "High-Temperature Hydrogen Attack on 2.25 Cr-1Mo Steel: The Roles of Residual Carbon, Initial Microstructure and Carbide Stability." *Metallurgical and Materials Transactions A* 53, no. 12 (2022): 4221-4232.
- [۸] Poorhaydari, Kioumars. "A Comprehensive Examination of High-Temperature Hydrogen Attack—A Review of over a Century of Investigations." *Journal of Materials Engineering and Performance* 30, no. 11 (2021): 7875-7908.
- [۹] Diploma Thesis « Study of High-Temperature Hydrogen Attack in carbon-steel equipment » Volos, 2022 By Fotaki Morfo.
- [۱۰] Dépinoy, Sylvain, et al. "Carbide precipitation in 2.25 Cr-1 Mo bainitic steel: effect of heating and isothermal tempering conditions." *Metallurgical and Materials Transactions A* 48.5 (2017): 2164-2178.
- [۱۱] Saba, Brent Matthew. *Evaluation of mechanical fitness for service of high temperature hydrogen attacked steels*. Louisiana State University and Agricultural & Mechanical College, 2003.
- [۱۲] Gojic, M., Ladislav Kosec, and P. Matkovic. "The effect of tempering temperature on mechanical properties and microstructure of low alloy Cr and CrMo steel." *Journal of materials science* 33.2 (1998): 395-403.

## شبیه‌سازی و ارزیابی تطبیقی جوشکاری لیزری با استفاده از نرم‌افزارهای

## SYSWELD و ABAQUS

سید علی حسینی<sup>۱</sup>، سید علی اصغر اکبری موسوی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده فنی، دانشگاه تهران

۲- دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده فنی، دانشگاه تهران

\*<sup>۲</sup> [akbarimusavi@ut.ac.ir](mailto:akbarimusavi@ut.ac.ir) , [sedalihosseini@ut.ac.ir](mailto:sedalihosseini@ut.ac.ir) ,

## چکیده

در این پژوهش، جوشکاری ضربانی لیزری Nd:YAG بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L با ضخامت ۱ میلی‌متر انجام و رفتار حرارتی، هندسی و تنش‌های آن با دو نرم‌افزار سیسولد<sup>۱</sup> و آباکوس<sup>۲</sup> شبیه‌سازی شد. برای اعمال منبع حرارتی، مدل سه‌بعدی بیضی دوگانه گلداک در هر دو نرم‌افزار پیاده‌سازی گردید. مقایسه ابعاد واقعی و شبیه‌سازی شده نشان داد که سیسولد با خطای ۴/۹٪ در عرض و ۵/۵٪ در عمق دقت بالاتری نسبت به آباکوس با خطای ۲۱/۸٪ در عرض و ۰/۴٪ در عمق دارد. پاسخ دمایی نیز نشان داد سیسولد دماهای اوج بالاتر و افت حرارتی آهسته‌تری تولید می‌کند، در حالی که آباکوس به دلیل حل‌گر عمومی حرارتی، قله دمایی کمتر و کاهش سریع‌تر دما ارائه داد. در بررسی تنش پسماند، هر دو مدل تنش کششی در مرکز و تنش فشاری در نواحی دورتر را تأیید کردند، اما سیسولد مقادیر ملایم‌تری (حداکثر کششی ۱۷۳ مگاپاسکال و حداقل فشاری ۳۷- مگاپاسکال) پیش‌بینی نمود؛ در مقابل آباکوس تنش‌های فشاری بسیار بزرگ‌تر (تا ۲۳۰- مگاپاسکال) ایجاد کرد. نتایج نشان می‌دهد وجود حل‌گر تخصصی جوشکاری، مدل تغییر فاز، و پایگاه داده دقیق مواد در سیسولد موجب بازتولید واقع‌گرایانه‌تر فرآیند می‌شود، در حالی که آباکوس به دلیل ساده‌سازی‌های حرارتی و فازی، ناحیه ذوب کوچک‌تر و تنش‌های شدیدتری پیش‌بینی می‌کند. در مجموع، سیسولد برای شبیه‌سازی دقیق جوشکاری لیزری مناسب‌تر ارزیابی شد.

کلمات کلیدی: شبیه‌سازی، سیسولد، آباکوس، جوشکاری لیزری.

## ۱- مقدمه

جوشکاری لیزری به‌عنوان یکی از فرآیندهای پیشرفته اتصال فلزات، طی دو دهه‌ی اخیر جایگاه ویژه‌ای در صنایع مختلف از جمله خودروسازی، هوافضا، تجهیزات پزشکی و الکترونیک یافته است. در این فرآیند، انرژی پرتو لیزر به‌صورت متمرکز بر سطح قطعه تابانده شده و در مدت‌زمان بسیار کوتاهی موجب ذوب و در برخی موارد تبخیر ماده در ناحیه‌ای محدود می‌گردد. ویژگی‌های منحصر به فرد این روش نظیر چگالی انرژی بالا، ناحیه متأثر از حرارت کوچک، سرعت بالای جوشکاری، کیفیت سطح مناسب و کنترل دقیق نفوذ باعث شده است تا جوشکاری لیزری به‌عنوان جایگزینی مؤثر برای روش‌های سنتی نظیر قوس الکتریکی مطرح گردد [۱-۳]. در صنعت خودروسازی، از جوشکاری لیزری برای اتصال ورق‌های نازک فولادی و آلیاژهای آلومینیوم در بخش‌هایی نظیر بدنه، درب، سقف و ستون‌ها استفاده می‌شود. این فناوری امکان اتصال مواد غیر همجنس

<sup>۱</sup> Sysweld<sup>۲</sup> Abaqus



و فولادهای پیشرفته با استحکام بالا را فراهم کرده و به افزایش مقاومت سازه کمک می‌کند [۴]. در صنعت هوافضا نیز، به دلیل نیاز به دقت ابعادی و کیفیت سطح بالا، جوشکاری لیزری در ساخت سازه‌های آلومینیومی و تیتانیومی همچون مخازن سوخت، پره‌های توربین و بدنه‌ی موتور کاربرد گسترده‌ای یافته است. کاهش اعوجاج و تنش‌های پسماند در این قطعات از مزایای کلیدی این روش است [۵]. همچنین در صنایع پزشکی و الکترونیک، از جوشکاری لیزری برای اتصال قطعات بسیار ظریف، مانند ابزارهای جراحی، حسگرها، به دلیل کنترل دقیق انرژی و حداقل آسیب حرارتی، استفاده می‌شود [۶]. با وجود مزایای فراوان، تحلیل و درک دقیق رفتار حرارتی و مکانیکی در فرآیند جوشکاری لیزری به دلیل ماهیت گذرای حرارت، تغییر خواص ماده در دماهای بالا و پیچیدگی هندسی قطعات، چالش برانگیز است. از این رو، استفاده از روش‌های شبیه‌سازی عددی مبتنی بر اجزای محدود برای پیش‌بینی توزیع دما، تنش‌های پسماند و اعوجاج ناشی از جوشکاری به یکی از محورهای اصلی تحقیقات اخیر تبدیل شده است.

شبیه‌سازی عددی این فرآیند به وسیله‌ی روش اجزای محدود ابزاری قدرتمند برای پیش‌بینی رفتار حرارتی و مکانیکی و بهینه‌سازی متغیرهای فرآیند محسوب می‌شود، اما اجرای دقیق و واقع‌گرایانه‌ی آن با چالش‌های متعددی روبه‌روست. این چالش‌ها به‌طور عمده در سه حوزه‌ی اصلی شامل مدل‌سازی منبع حرارتی، وابستگی حرارتی-مکانیکی، و پیش‌بینی تغییر شکل و اعوجاج قابل بررسی هستند [۷]. یکی از بنیادی‌ترین چالش‌ها در تحلیل عددی فرآیند جوشکاری لیزری، تعریف منبع حرارتی است. در شرایط واقعی، توزیع شار حرارتی ناشی از پرتو لیزر به شدت به ویژگی‌های سطح قطعه، زاویه تابش، بازتابندگی، و حتی رفتار پلاسمایی درون حوضچه مذاب وابسته است. بازتولید این رفتار در محیط عددی نیازمند تعریف مدل‌های ریاضی دقیق مانند مدل گوسی<sup>۱</sup> دوبعدی، مدل بیضی دوگانه گلداک<sup>۲</sup> یا مدل مخروطی گوسی<sup>۳</sup> است. انتخاب مدل نامناسب یا متغیرهای نادرست می‌تواند منجر به پیش‌بینی اشتباه در ناحیه ذوب و منطقه‌ی متأثر از حرارت شود [۸]. چالش مهم دیگر در شبیه‌سازی فرآیند جوشکاری لیزری، وابستگی حرارتی-مکانیکی<sup>۴</sup> است. تغییرات شدید دما در طول فرآیند باعث انبساط و انقباض غیر یکنواخت در ناحیه‌ی جوش می‌شود که به نوبه‌ی خود موجب ایجاد تنش‌ها و کرنش‌های پسماند می‌گردد. بنابراین، لازم است مدل عددی قادر به لحاظ کردن اثر دما بر خواص مکانیکی ماده، از جمله مدول الاستیسیته، تنش تسلیم، ضریب انبساط حرارتی و چگالی باشد [۹]. از آنجا که این خواص معمولاً تابع دما هستند و در نواحی نزدیک به دمای ذوب تغییرات شدیدی دارند، در

<sup>1</sup> Gaussian

<sup>2</sup> Goldak Double-Ellipsoidal

<sup>3</sup> Conical Gaussian

<sup>4</sup> Thermo-Mechanical Coupling



دسترس نبودن داده‌های دقیق آزمایشگاهی برای خواص دمایی مواد یکی از چالش‌های اصلی در مدل‌سازی است. علاوه بر این، برای دستیابی به دقت مناسب در تحلیل، باید از گام‌های زمانی بسیار کوچک و مش‌بندی ریز استفاده شود که موجب افزایش چشمگیر زمان محاسبات و هزینه‌ی عددی می‌گردد. عامل پیچیده‌ی دیگر در مدل‌سازی فرآیند جوشکاری لیزری، تغییر فازهای متالورژیکی و تحولات ریزساختاری است. در آلیاژهایی مانند فولاد، دمای بالا موجب تشکیل فازهای آستنیت، فریت یا مارتنزیت می‌شود که هر یک خواص مکانیکی متفاوتی دارند. این تحولات در حین سرد شدن تأثیر مستقیمی بر توزیع تنش‌های پسماند بر جای می‌گذارند. شبیه‌سازی این پدیده‌ها نیازمند لحاظ نمودن سینتیک‌های تغییر فاز و روابط وابسته به دما میان فازهاست. یکی دیگر از جنبه‌های دشوار شبیه‌سازی جوشکاری لیزری، پیش‌بینی دقیق اعوجاج است. اعوجاج حاصل از ترکیب اثرات حرارتی، تغییر فاز و قیود مکانیکی نامتقارن در طول فرآیند است. حتی انحراف جزئی در مدل حرارتی می‌تواند منجر به خطای چشمگیر در پیش‌بینی شکل نهایی قطعه گردد. در عمل، لازم است مرزها، تکیه‌گاه‌ها و شرایط تماس بین قطعات با دقت بالا مدل‌سازی شوند تا پاسخ واقعی سامانه بازتولید شود [۱۰-۱۲]. در نهایت، اعتبارسنجی نتایج عددی یکی از چالش‌های اساسی در مطالعات شبیه‌سازی فرآیند جوشکاری است. اندازه‌گیری دقیق توزیع دما در حین جوشکاری به دلیل سرعت بالا و اندازه کوچک ناحیه ذوب بسیار دشوار است، و اغلب از اندازه‌ی ناحیه‌ی ذوب یا پروفیل‌های حرارتی سطحی برای تطبیق نتایج عددی استفاده می‌شود [۱۳].

در سال‌های اخیر، پیشرفت در توان محاسباتی و توسعه‌ی نرم‌افزارهای تحلیل اجزای محدود، امکان شبیه‌سازی عددی دقیق فرآیندهای پیچیده‌ی حرارتی-مکانیکی از جمله جوشکاری لیزری را فراهم ساخته است. هدف از شبیه‌سازی عددی، درک رفتار حرارتی، توزیع تنش‌های پسماند، پیش‌بینی اعوجاج و بررسی اثر متغیرهای فرآیند بر کیفیت اتصال است. برای دستیابی به چنین اهدافی، استفاده از نرم‌افزارهایی که قادر به تحلیل‌های کوپل‌شده‌ی چندفیزیکی باشند، ضروری است. در میان ابزارهای موجود، نرم‌افزارهای آباکوس<sup>۱</sup> و سیسولد<sup>۲</sup> به‌عنوان دو محیط اصلی برای مدل‌سازی فرآیندهای جوشکاری در تحقیقات علمی و صنعتی شناخته می‌شوند [۱۳-۱۵]. همانطور که راموس<sup>۳</sup> و همکاران [۱۶] نشان داده‌اند که استفاده از نرم‌افزار تخصصی سیسولد امکان شبیه‌سازی کوپل‌شده پدیده‌های چندفیزیکی مرتبط با جوش را (شامل انتقال حرارت گذرا، تغییرات متالورژیکی، و رفتار مکانیکی) در ساختارهای پیچیده مانند مفصل T شکل فراهم می‌کند. در این تحقیق، دو نوع فرآیند جوش قوس الکتریکی و جوش پرتو لیزر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. نتایج نشان دادند که برای

<sup>1</sup> ABAQUS

<sup>2</sup> SYSWELD

<sup>3</sup> Ramos

جوش با لیزر، به واسطه‌ی فشردگی بیشتر منبع حرارتی، ناحیه متأثر از حرارت کوچک‌تر می‌شود و به طبع تنش‌های پسماند کششی در منطقه‌ای محدود باقی می‌مانند؛ بنابراین لیزر قابلیت کاهش تنش پسماند و اعوجاج را در مقایسه با جوش قوس دارد. همچنین یک تحلیل حساسیت مش انجام دادند تا اندازه مناسب مان‌ها برای دقت کافی در نتایج تنش تعیین شود: هرچه مش ریزتر باشد، جزئیات توزیع تنش دقیق‌تر می‌شود؛ اگرچه برای تحلیل اعوجاج کلی، تفاوت بین مش خیلی ریز و مش متوسط بزرگ نبود. در نتیجه که با وجود پیچیدگی فیزیکی، به کمک نرم‌افزارهای قدرتمندی مانند سیسولد می‌توان پیش‌بینی قابل قبول از تنش باقیمانده و اعوجاج ارائه کرد. همچنین احمد و همکاران [۱۷] با استفاده از نرم‌افزار آباکوس و مدل منبع حرارتی بیضی دوگانه شبیه‌سازی جوش TIG دو پاس ورق آلومینیوم ۲۲۱۹ را انجام دادند. آنها ابتدا میدان دما را محاسبه کرده و سپس با تحلیل ترمومکانیکی، تنش‌های پسماند و اعوجاج ناشی از جوش را پیش‌بینی کردند. پس از مقایسه با آزمایش، خطای نسبی در پیش‌بینی تنش و انحراف، به ترتیب حدود ۱۸/۸٪ و ۱۷/۴٪ بود یعنی مدل عددی توانست تقریب قابل قبولی از شرایط واقعی ارائه دهد. این مطالعه نمونه روش مؤثری است از استفاده از آباکوس برای شبیه‌سازی چندفیزیکی جوش، که می‌تواند جایگزینی مقرون به صرفه و سریع برای آزمایش‌های پرهزینه و زمان‌بر باشد.

همانطور که گفته شد در زمینه‌ی شبیه‌سازی فرآیند جوشکاری، آباکوس عمدتاً برای تحلیل‌های ترمومکانیکی کوپل‌شده مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از مهم‌ترین مزایای این نرم‌افزار، انعطاف‌پذیری بالای آن در تعریف مدل‌های کاربر از طریق زیرروال<sup>۱</sup> می‌باشد. این قابلیت‌ها به پژوهشگران اجازه می‌دهد مدل‌های حرارتی متنوعی را برای توزیع شار لیزر توسعه دهند و آن‌ها را متناسب با داده‌های تجربی تنظیم کنند. با وجود انعطاف بالا، استفاده از آباکوس در شبیه‌سازی فرآیندهای جوشکاری نیازمند تعریف دقیق شرایط مرزی، خواص وابسته به دما و متغیرهای منبع حرارتی است. این نرم‌افزار فاقد مدل‌های آماده برای تغییر فازهای متالورژیکی است و در صورت نیاز باید این پدیده‌ها به صورت کدنویسی کاربر پیاده‌سازی شوند. هرچند در پژوهشی که توسط مورتی و همکاران [۱۸] انجام شد، یک چارچوب عددی برای شبیه‌سازی همزمان انتقال حرارت و تغییر فازهای متالورژیکی در حین فرآیند جوشکاری ارائه گردید. محققان با استفاده از نرم‌افزار آباکوس و توسعه یک زیرروال توانستند سینتیک تبدیل فازی را به مدل افزوده و تشکیل فازهای مختلف در ناحیه متأثر از حرارت را با دقت بالا پیش‌بینی کنند. در این مطالعه نشان داده شد که آباکوس علیرغم توانایی در تحلیل ترمومکانیکی، فاقد مدل آماده برای تحول فاز است؛ بنابراین محققان با تعریف روابط دما-زمان و معادلات سینتیکی تحول فاز،

<sup>1</sup> Subroutine

مدل را شخصی‌سازی کردند. نتایج، همگرایی خوبی با داده‌های تجربی داشت و ثابت کرد که ادغام زیرروال با آباکوس یک ابزار قدرتمند برای پیش‌بینی ساختار نهایی و تنش‌های پسماند حاصل از جوشکاری است.

در مقابل، نرم‌افزار سیسولد، یک ابزار تخصصی برای شبیه‌سازی فرآیندهای جوشکاری، عملیات حرارتی و تحولات فازی متالورژیکی است. این نرم‌افزار از پایه برای شبیه‌سازی پدیده‌های وابسته به حرارت در فرآیندهای جوشکاری طراحی شده و شامل مدل‌های فیزیکی و مواد از پیش‌تعریف‌شده می‌باشد [۱۶]. سیسولد قادر به انجام تحلیل‌های کوپل‌شده سه‌گانه است؛ بدین معنا که در کنار تحلیل حرارتی و مکانیکی، تحولات متالورژیکی ناشی از تغییر فاز در طول فرآیند را نیز در نظر می‌گیرد. این نرم‌افزار دارای پایگاه داده‌ی مواد بسیار گسترده‌ای است که شامل خواص ترمومکانیکی و مدل‌های سینتیکی تغییر فاز برای انواع فولادها و آلیاژها است. وجود این بانک داده موجب می‌شود که کاربر بدون نیاز به تعریف دستی متغیرهای فازی، بتواند اثر تحولات ریزساختاری بر تنش‌های پسماند و اعوجاج را بررسی نماید. از ویژگی‌های بارز این نرم‌افزار می‌توان به قابلیت مدل‌سازی خودکار منبع حرارتی لیزری یا قوسی، محاسبه‌ی خودکار اعوجاج نهایی قطعه، و پیش‌بینی دقیق توزیع تنش‌های پسماند اشاره کرد. مطالعات متعددی دقت بالای سیسولد را در پیش‌بینی میدان دمایی و توزیع تنش‌های پسماند در مقایسه با داده‌های تجربی تأیید کرده‌اند. کاروسو<sup>۱</sup> و همکاران [۱۹] در مطالعه‌ی تجربی و عددی روی جوشکاری قوس فلزی فولاد زنگ‌نزن فریتی ۴۴۱، به بررسی دقت نرم‌افزار سیسولد در پیش‌بینی رفتار حرارتی و تنش‌های پسماند پرداختند. در این پژوهش، ابتدا تاریخچه دمایی، ابعاد ناحیه ذوب و گستره منطقه متأثر از حرارت به صورت تجربی اندازه‌گیری شد، سپس یک مدل عددی سه‌بعدی در سیسولد توسعه یافت و نتایج آن با داده‌های واقعی مقایسه گردید. یافته‌ها نشان دادند که مدل عددی قادر است میدان دما، نرخ خنک‌شدن و ابعاد ناحیه ذوب را با دقت بالا بازتولید کند؛ به طوری که اختلاف پیش‌بینی‌ها با نتایج تجربی کمتر از حدود ۱۰ درصد گزارش شد. پس از اعتبارسنجی حرارتی، تنش‌های پسماند و تغییرشکل ناشی از جوش نیز محاسبه شد و نتایج همخوانی قابل توجهی با اندازه‌گیری‌های تجربی داشت.

هدف اصلی این پژوهش، مقایسه‌ی عددی عملکرد دو نرم‌افزار آباکوس و سیسولد در شبیه‌سازی فرآیند جوشکاری لیزری از منظر دقت نتایج، سرعت محاسباتی، و قابلیت مدل‌سازی فیزیکی پدیده‌ها است. با توجه به اینکه فرآیند جوشکاری لیزری شامل برهم‌کنش پیچیده‌ی میان میدان‌های حرارتی، مکانیکی و متالورژیکی است، انتخاب ابزار شبیه‌سازی مناسب نقش تعیین‌کننده‌ای در صحت پیش‌بینی‌های عددی و هزینه‌ی محاسباتی دارد. در مطالعات پیشین، هر یک از دو نرم‌افزار یادشده به صورت مستقل برای تحلیل فرآیندهای

<sup>1</sup> Caruso

جوشکاری مورد استفاده قرار گرفته‌اند؛ با این حال، مقایسه‌ی جامع بین آن‌ها در شرایط یکسان از نظر مدل حرارتی، شبکه‌بندی و متغیرهای فرآیند، کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق، تلاش شده است تا با طراحی یک مدل عددی مشترک و اعمال شرایط مرزی مشابه، تفاوت‌های عملکردی این دو نرم‌افزار مورد ارزیابی قرار گیرد. از منظر دقت شبیه‌سازی، ارزیابی بر مبنای مقایسه‌ی توزیع دما، پهنای ناحیه‌ی ذوب و مقادیر تنش‌های پسماند پیش‌بینی‌شده در هر نرم‌افزار با داده‌های تجربی انجام می‌شود.

## ۲- روش پژوهش

در این تحقیق جوشکاری توسط دستگاه جوش لیزر ضربانی Nd:YAG با ولتاژ ۴۴۰ ولت، بسامد ۸ هرتز، پهنای زمانی ضربان ۴ میلی‌ثانیه، قطر پرتو ۰/۲ میلی‌متر و سرعت جوشکاری ۰/۵ میلی‌متر بر ثانیه بر روی ورقی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶L با ضخامت یک میلی‌متر با ترکیب شیمیایی که در جدول ۱ آورده شده است بصورت گرده روی ورق<sup>۱</sup> انجام شد. همچنین حفاظت از حوضچه جوش توسط گاز محافظ آرگون با دبی ۱۵ لیتر بر دقیقه انجام شد. خواص مکانیکی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L

عنصر	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N
ترکیب شیمیایی (درصدوزنی)	پایه	۰/۰۱۳	۰/۵۳	۱/۵۳	۰/۰۳۰	۰/۰۰۴	۱۷/۱	۲/۰۶	۱۰/۳	۰/۰۴

جدول ۲ خواص مکانیکی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L مورد استفاده در این پژوهش

مقدار	خواص
۳۴۰	استحکام تسلیم (MPa)
۶۴۰	استحکام نهایی کششی (MPa)
۷۰	درصد ازدیاد طول (%)

نمونه‌ها بعد از جوشکاری در راستای مقطع عرضی جوش برش خورده و سپس برای بررسی هندسه و ابعاد جوش مانت شدند. بعد مانت نمونه از سنباده شماره ۴۰۰ تا ۳۰۰۰ در راستای مقطع عرضی جوش سنباده‌زنی

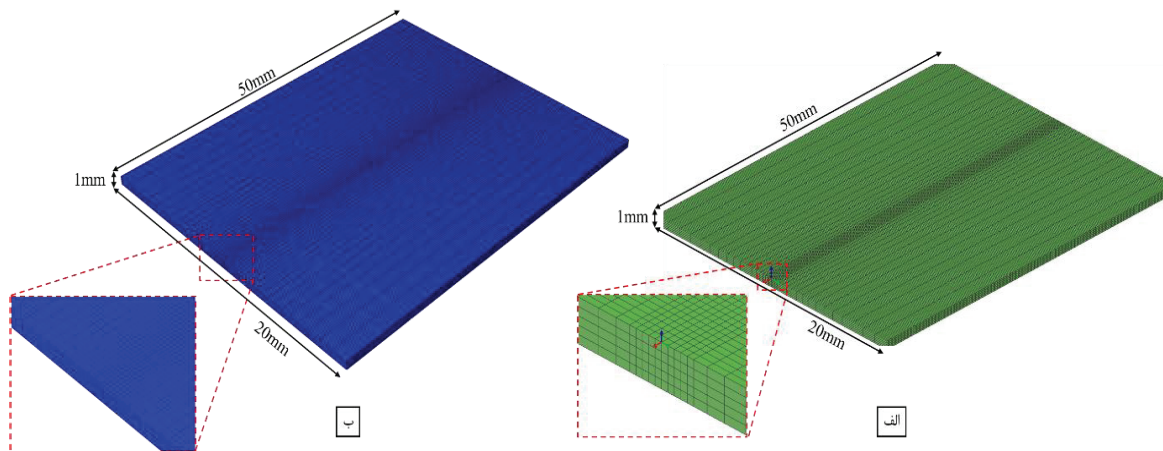
<sup>1</sup> Bead on plate

شد. بعد از سنباده‌زنی برای صافی سطح نمونه توسط دستگاه پولیش و خمیر جلاسنج صیقل کاری شد. برای حکاکی نمونه نیز از اسید اگزالیک استفاده شد. شرایط حکاکی در جدول ۳ آورده شده است. بررسی هندسه و ابعاد جوش از میکروسکوپ نوری Olympus-LH50A استفاده شد.

جدول ۳ شرایط حکاکی برای مشاهده هندسه و ابعاد جوش

محل حکاکی	شرایط حکاکی	ولتاژ	مدت زمان حکاکی	جنس کاتد
۱۰ گرم اسید اگزالیک-۹۰ میلی لیتر آب مقطر	الکتروحکاکی	۶ ولت	۲۵ ثانیه	فولاد زنگ نزن ۳۱۶L

فرآیندهای شبیه سازی توسط دو نرم افزار سیسولد و آباکوس انجام شد. در هر فرآیند شبیه سازی از یک نمونه به ابعاد  $1 \times 20 \times 50$  میلی متر استفاده شد. شبیه سازی جوشکاری نیز این نمونه‌ها انجام شد. در این مدل، تأثیر منبع حرارتی در ناحیه همجوشی و منطقه متأثر از حرارت بیشترین اهمیت را دارد. برای افزایش دقت و پیش بینی بهتر رفتار حرارتی، مش در نزدیکی خط مرکزی جوش با ظرافت بیشتری تعریف شده، در حالی که در نواحی دورتر و به ویژه در انتهای صفحه، اندازه المان‌ها درشت تر در نظر گرفته شده تا زمان محاسبات کاهش یابد. در این پژوهش سعی شد تا شرایط مش در هر دو نرم افزار شبیه به یکدیگر باشد. شکل ۱ ابعاد و مش بندی نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۱ پیکربندی مدل المان محدود در دو نرم‌افزار الف) سیسولد و ب) آباکوس برای فرآیند جوشکاری لیزر

برای تعریف خواص مواد از پایگاه داده نرم‌افزار سیسولد استفاده شد و این اطلاعات نیز در نرم‌افزار آباکوس وارد شد تا از نظر خواص مواد نیز شرایط هر دو شبیه‌ساز مشابه باشد. جدول ۴ و ۵ خواص مربوط به فولاد

زنگ‌زن ۳۱۶L استخراج شده از پایگاه داده نرم‌افزار سیسولد می‌باشد که برای نرم‌افزار آباکوس نیز در نظر گرفته شده است.

جدول ۴ خواص فیزیکی فولاد زنگ‌زن ۳۱۶L مورد استفاده در شبیه‌سازی

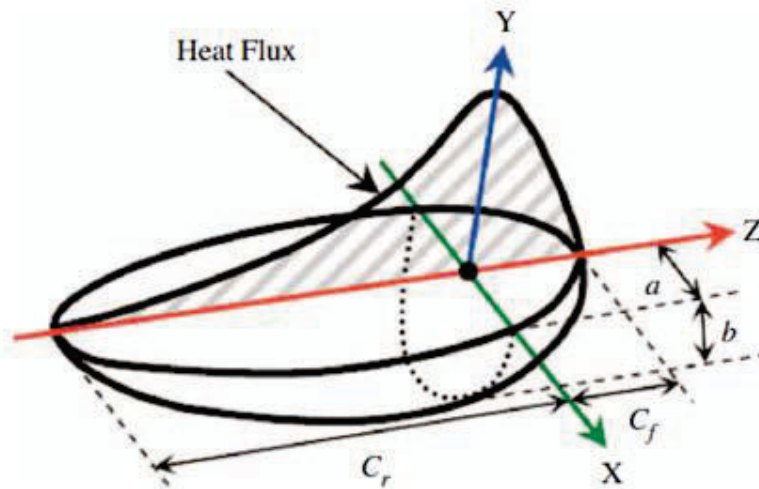
مقدار	خواص
۱۴۰۰	دمای سالیدوس (°C)
۱۴۵۰	دمای لیکوئیدوس (°C)
۲۷۰.۰۰۰	گرمای نهان (J/Kg)
$۵/۶۶۹ \times ۱۰^{-۸}$	ثابت استفان بولتزمن ( $Wm^{-2}C^{-4}$ )
۰/۷	گسیلندگی

جدول ۵ خواص حرارتی فولاد زنگ‌زن ۳۱۶L مورد استفاده در شبیه‌سازی

دمای ویژه (J/(Kg.°C))	رسانایی حرارتی (W/(m.°C))	چگالی ( $Kg/m^3$ )	دما (°C)
۴۹۴/۱	۱۴/۸۸	۷۹۰۰	۲۱
۵۱۹/۳	۱۶/۶۲	۷۸۵۰	۱۰۰
۵۴۸/۶	۱۸	۷۸۰۰	۲۰۰
۵۷۷/۹	۲۱/۱۱	۷۷۹۰	۴۰۰
۵۹۸/۸	۲۳/۳۲	۷۷۸۰	۶۰۰
۶۱۵/۶	۲۶	۷۷۵۰	۸۰۰
۶۵۰	۲۹/۲۵	۷۷۰۰	۱۰۰۰
۶۷۰/۶	۳۱/۸۵	۷۶۸۰	۱۲۰۰
۶۸۱/۴	۳۳/۰۶	۷۶۷۰	۱۳۰۰
۷۹۹/۸	۲۸/۰۴	۷۶۵۰	۱۴۰۰

استفاده از یک مدل مناسب برای منبع حرارتی، نقش مهمی در پیش‌بینی دقیق هندسه مهره جوش و توزیع حرارت در کل ناحیه اتصال دارد. در این پژوهش، از منبع حرارتی گلدک سه‌بعدی با شکل بیضی دوگانه برای

تحلیل حرارتی فرآیند جوشکاری لیزری در نرم‌افزار سیسولد استفاده شده است. در نرم‌افزار آباکوس نیز برای این مدل‌سازی از زیررویه نویسی استفاده شد. طرح این منبع حرارتی در شکل ۲ نشان داده شده است. در ادامه، مشخصات و جزئیات این مدل حرارتی سه‌بعدی گلدک توضیح داده می‌شود.



شکل ۲ مدل منبع حرارتی بیضی دوگانه گلدک [۲۰]

بیکربندی منبع حرارتی بیضی دوگانه<sup>۱</sup> را نشان می‌دهد. این مدل یک مدل منبع حرارتی متحرک توزیع شده است که برای محاسبه توزیع شار حرارتی حجمی به عنوان ورودی حرارتی در اطراف حوضچه جوش مورد استفاده قرار می‌گیرد. مدل بیضی دوگانه گلدک از ترکیب دو بیضی متمایز تشکیل شده است: یک بیضی در نیمه جلویی منبع حرارتی و بیضی دیگر در نیمه عقبی منبع حرارتی. معادلات چگالی شار حرارتی و متغیرهای مربوطه مدل گلدک توزیع چگالی توان منبع حرارتی بیضی دوگانه را با استفاده از دو معادله اصلی، یکی برای نیمه جلویی و دیگری برای نیمه عقبی توصیف می‌کند. معادله توزیع در نیمه جلویی توزیع چگالی شار حرارتی حجمی در داخل نیمه جلویی منبع حرارتی به صورت زیر بیان می‌شود

$$q_f(x, y, z) = \frac{6\sqrt{3}f_f Q}{ab c_f \sqrt{\pi}} \cdot e^{-3\frac{x^2}{a^2}} \cdot e^{-3\frac{y^2}{b^2}} \cdot e^{-3\frac{z^2}{c_f^2}} \quad (1)$$

<sup>1</sup> Double ellipsoid heat source configurations

فرمول توزیع در نیمه عقبی توزیع چگالی شار حرارتی حجمی در داخل ربع عقبی منبع حرارتی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_f(x, y, z) = \frac{6\sqrt{3}f_r Q}{abC_r\sqrt{\pi}} \cdot e^{-3\frac{x^2}{a^2}} \cdot e^{-3\frac{y^2}{b^2}} \cdot e^{-3\frac{z^2}{C_r^2}} \quad (2)$$

جدول (۶) متغیرهای کلیدی موجود در معادلات (۱) و (۲) هستند که توزیع و اندازه شار حرارتی را تعیین می‌کنند.

جدول ۶ متغیرهای معادلات (۱) و (۲)

نماد متغیر	نام متغیر	تعریف متغیر
Q	انرژی ورودی	انرژی ورودی که توسط بازدهی و توان لیزر تعیین می‌شود
a, b, C <sub>f</sub> , C <sub>r</sub>	متغیرهای منبع حرارتی	این ثابت‌ها اندازه و شکل بیضی‌ها و در نتیجه توزیع منبع حرارتی را تعیین می‌کنند
(X, Y, Z)	مختصات فضایی	مختصات نقطه‌ای که چگالی شار حرارتی در آن محاسبه می‌شود (X, Y, Z) به ترتیب نشان‌دهنده عرض، ضخامت و طول مدل هستند
f <sub>r</sub> , f <sub>f</sub>	عوامل کسری	عوامل کسری حرارت رسوب‌گذاری شده در نیمه جلویی (f <sub>f</sub> ) و نیمه عقبی (f <sub>r</sub> ) هستند.
v	سرعت جوشکاری	سرعتی که منبع حرارتی با آن حرکت می‌کند
t	زمان	متغیر زمان است که همراه با سرعت جوشکاری، موقعیت منبع حرارتی متحرک را تعیین می‌کند

این متغیرها به توصیف جامع و دقیق رفتار منبع حرارتی در فرآیند جوشکاری لیزری کمک می‌کنند و امکان تحلیل بهتر توزیع حرارت و نفوذ انرژی در قطعه را فراهم می‌سازند. جدول ۷ مقدار متغیرهای اعمالی مدل منبع حرارتی در دو نرم‌افزار را نشان می‌دهد.

جدول ۷ متغیرهای اعمالی مدل منبع حرارتی در دو نرم‌افزار

متغیر	مقدار
توان منبع حرارتی (W)	۱۱۲

۰/۴	a
۰/۸	b
۰/۵	v
۰/۴	C <sub>f</sub>
۰/۴	C <sub>r</sub>
۰/۵	ضریب بازدهی

پس از شبیه‌سازی داده‌های حرارتی و مکانیکی از دو نرم‌افزار استخراج شد و در قسمت نتایج و بحث مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته شد.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

در این پژوهش عملکرد دو نرم‌افزار آباکوس و سیسولد در شبیه‌سازی فرآیند جوشکاری لیزری از سه منظر ابعاد ناحیه ذوب، پاسخ دمایی و تنش‌های پسماند بررسی شد. هدف اصلی مقایسه، ارزیابی توانایی هر ابزار در بازتولید رفتار حرارتی و مکانیکی بسیار سریع و متمرکز فرآیند لیزری بود.

#### ۳-۱- مقایسه ابعاد جوش

برای اعتبارسنجی مدل‌های عددی برای پیش‌بینی رفتار حرارتی و هندسی حوضچه‌ی جوش، نتایج دو روش شبیه‌سازی شامل نرم‌افزار سیسولد (شکل ۳ الف) و آباکوس (شکل ۳ ب) با اندازه‌گیری‌های تجربی مقایسه شدند. شاخص‌های اصلی مورد ارزیابی شامل عرض و عمق نفوذ ناحیه ذوب بودند که از مقاطع متالوگرافی به‌دقت استخراج شده‌اند.

در مدل سیسولد، نصف عرض ناحیه ذوب ۴۶۶ میکرومتر و ارتفاع آن ۸۵۰ میکرومتر پیش‌بینی شده است. این در حالی است که نتایج تجربی نشان می‌دهد نصف عرض ناحیه ذوب و عمق نفوذ جوش به ترتیب برابر ۴۹۰ و ۸۰۶ میکرومتر بوده است. محاسبه‌ی خطا نشان می‌دهد که عرض حدود ۴/۹٪ کمتر از مقدار تجربی و ارتفاع حدود ۵/۵٪ بیشتر از مقدار تجربی پیش‌بینی شده است. این میزان خطا برای فرآیند جوشکاری لیزری، که وابستگی شدیدی به شرایط مرزی و خواص دمایی وابسته دارند، قابل قبول تلقی می‌شود.

در مدل آباکوس، نصف عرض ناحیه ذوب ۳۸۳ میکرومتر و ارتفاع ۸۰۵ میکرومتر به دست آمده است. در مقایسه با مقدار تجربی که پیش‌تر گفته شد، درصد خطا عرض ناحیه جوش حدود ۲۱/۸٪ کمتر از مقدار تجربی و ارتفاع حدود ۰/۴٪ کمتر از مقدار تجربی محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد که مدل آباکوس در پیش‌بینی ارتفاع ناحیه ذوب عملکرد بسیار دقیقی دارد، اما عرض ناحیه ذوب را به‌طور قابل توجهی کم‌برآورد کرده است.

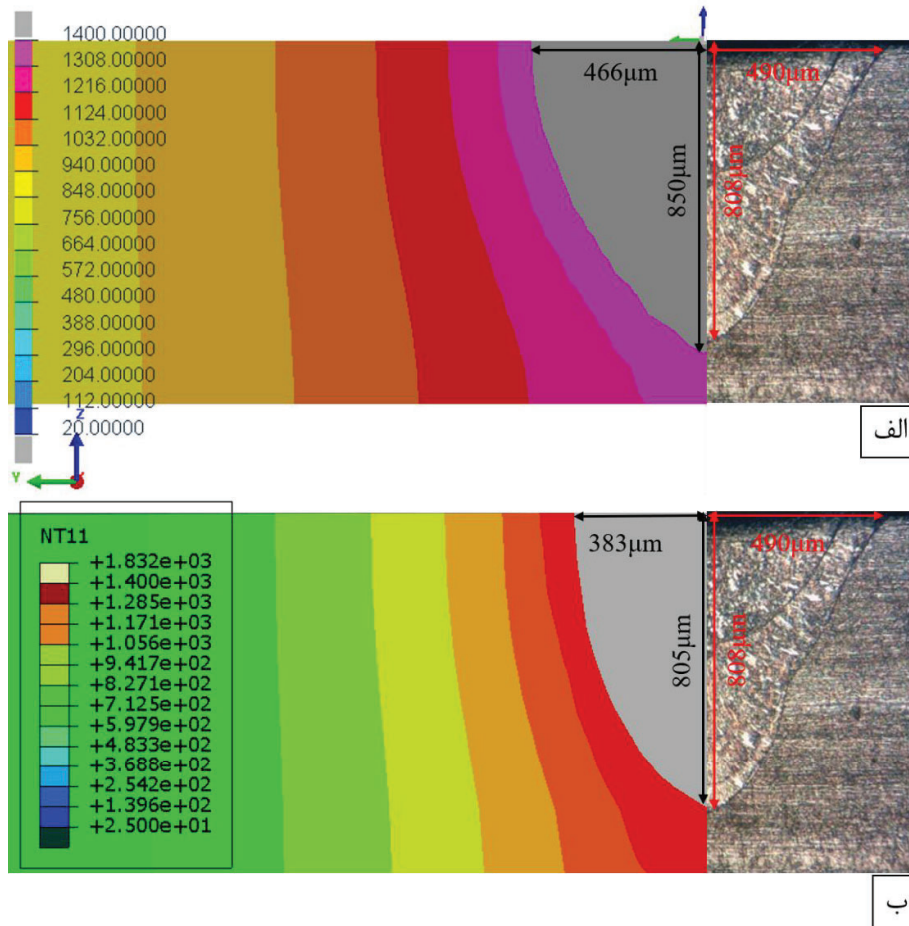
شبیه‌سازی سیسولد نسبت به آباکوس، اندازه‌ی بزرگ‌تری برای ناحیه ذوب در هر دو جهت عرضی و عمقی پیش‌بینی کرده است. اختلاف میان پیش‌بینی دو مدل در نصف عرض جوش حدود ۸۳ میکرومتر و ارتفاع حدود ۴۵ میکرومتر بدست آمد. در مجموع، سیسولد تمایل به پیش‌بینی گسترده‌تر ناحیه ذوب دارد، در حالی که آباکوس ناحیه حرارتی محدودتری ایجاد می‌کند.

اختلاف مشاهده‌شده میان دو نرم‌افزار سیسولد و آباکوس را می‌توان به عوامل زیر نسبت داد:

با توجه به اینکه در هر دو نرم‌افزار منبع حرارتی گلداک به‌صورت یکسان پیاده‌سازی شده است، تفاوت مشاهده‌شده در نتایج را نمی‌توان به مدل منبع نسبت داد، بلکه ریشه‌ی اختلاف‌ها به نحوه‌ی حل معادلات حرارتی، مدل‌سازی منطقه مذاب، و چگونگی لحاظ‌کردن رفتار دمای مواد بازمی‌گردد. ساختار حل‌گر حرارتی در سیسولد اختصاصاً برای فرآیندهای جوشکاری توسعه یافته و از الگوریتم‌هایی استفاده می‌کند که پخش حرارت، انتقال انرژی و تغییر فاز را با دقت بالایی بازنمایی می‌کنند. این نرم‌افزار در ناحیه مذاب از مدل‌های ویژه‌ای برای کنترل پایداری حرارتی و لحاظ‌کردن رفتار ذوب و انجماد بهره می‌برد که سبب می‌شود توزیع دما در راستای عرضی حوضچه، پیوسته‌تر و نزدیک‌تر به رفتار واقعی باشد. در مقابل، آباکوس با وجود آنکه منبع حرارتی گلداک را از طریق زیرروال دیفلاکس<sup>۱</sup> با دقت بالا اعمال می‌کند، اما حل‌گر آن بر پایه‌ی یک چارچوب حرارتی عمومی است و رفتار دینامیکی حوضچه مذاب را همانند یک فرآیند حرارتی، رسانشی استاندارد مدل می‌کند. بنابراین، شیب‌های دمایی در طول زمان شدیدتر باقی می‌مانند و تمایل مدل به تمرکز حرارت در مرکز حوضچه افزایش می‌یابد؛ نتیجه‌ی طبیعی این وضعیت، کاهش عرض ناحیه ذوب در خروجی آباکوس است.

عامل مهم دیگری که موجب اختلافات می‌شود، نحوه مدل‌سازی منطقه‌ی انتقالی بین جامد و مایع است. سیسولد برخورد دقیق‌تری با این منطقه دارد و رفتار حرارتی، فازی ماده را در محدوده‌ی مذاب به‌صورت پیوسته شبیه‌سازی می‌کند، در حالی که آباکوس در اغلب موارد بر تغییرات ناگهانی خواص حرارتی تکیه دارد و مدل اختصاصی برای انجماد تدریجی یا هم‌زدگی داخلی مذاب ارائه نمی‌دهد. همین موضوع باعث می‌شود گسترش عرضی مذاب، که به‌شدت وابسته به رفتار این ناحیه است، در آباکوس محدودتر پیش‌بینی شود. علاوه بر این، تفاوت در خواص حرارتی نیز تأثیر قابل‌توجهی دارد. سیسولد مجهز به پایگاه داده تخصصی مواد است و تغییرات هدایت حرارتی، گرمای ویژه، ضریب پخش حرارت و گرمای نهان را با دقت و تفکیک دمایی بالا اعمال می‌کند. در مقابل، در آباکوس این داده‌ها معمولاً توسط کاربر وارد می‌شوند و اگر چه ممکن است از منابع معتبر استخراج شده باشند، اما معمولاً نسبت به داده‌های اختصاصی سیسولد کمتر تفکیک شده یا میانگین‌گیری شده هستند. چنین ساده‌سازی‌هایی مستقیماً موجب کاهش پخش جانبی حرارت و کوچک‌تر شدن عرض ناحیه ذوب می‌شود.

<sup>1</sup> Diflux



شکل ۳ مقایسه نتایج تجربی با نتایج شبیه سازی نرم‌افزار الف)سیسولد و ب) آباکوس

### ۳-۲- مقایسه پاسخ دمایی

شکل ۴ الف مربوط به مرکز جوش است. در این نمودار هر دو مدل یک قله دمایی واضح در حدود زمان برخورد کامل منبع حرارتی نشان می‌دهند، اما مقدار بیشینه در خروجی سیسولد قابل توجه‌تر از آباکوس است. علاوه بر این، روند افت دما پس از قله در سیسولد آرام‌تر بوده و یک روند طولانی‌تری به سمت زمان‌های بیشتر دارد؛ در حالی که منحنی آباکوس سریع‌تر شیب نزولی شدید دارد و در زمان‌های بعدی دماهای پایین‌تری نشان می‌دهد. این الگو نشان می‌دهد که در مرکز، هر دو مدل قله زمانی مشابهی دارند، ولی سیسولد مقدار انرژی مؤثر بالاتری را در آن نقطه حفظ می‌کند.

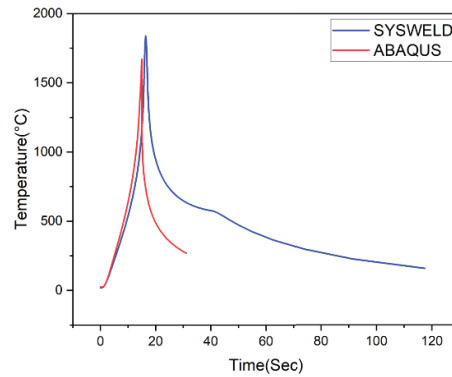
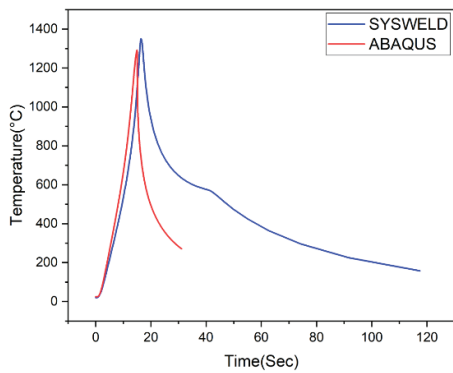
شکل ۴ ب مربوط به نقطه‌ای در فاصله ۰/۵ میلی‌متری از مرکز جوش است. در این فاصله نیز هر دو مدل قله دمایی مشاهده می‌کنند اما اختلاف‌های کمی بزرگ‌تر از مرکز هستند؛ مقدار قله در سیسولد باز هم بالاتر است و زمان اوج به‌طور خفیفی به تعویق افتاده یا پهن‌تر است؛ منحنی آباکوس در این فاصله کاهش سریع‌تری

دارد و دامنه دما در بازه پس از قلّه بطور قابل ملاحظه‌ای کمتر است. این رفتار نشان می‌دهد که انتشار جانبی حرارت در سیسولد نسبت به آباکوس مؤثرتر مدل شده است؛ نتیجه ملموس این تفاوت، دمای بالاتر و افت آهسته‌تر در نقاط فاصله‌دار از محور جوش در سیسولد است.

شکل ۴ ج مربوط به نقطه‌ای در فاصله ۵ میلیمتری از مرکز جوش است و در این فاصله اثر منبع بسیار تضعیف می‌شود. در اینجا اختلاف قلّه‌ها کمتر است و دو منحنی به هم نزدیک‌تر می‌شوند؛ هر دو مدل قلّه‌های کوچک‌تری نشان می‌دهند و تفاوت در روند خنک‌شدن تا حدی کاهش می‌یابد. بدین معنی که در فواصل دورتر از محور جوش، اثر تفاوت‌های داخلی مدل‌سازی کمتر برجسته می‌شود و انتقال حرارت عمدتاً از طریق هدایت در ماده پایه (که در هر دو مدل با مشخصات ماده مشابه وارد شده) کنترل می‌گردد.

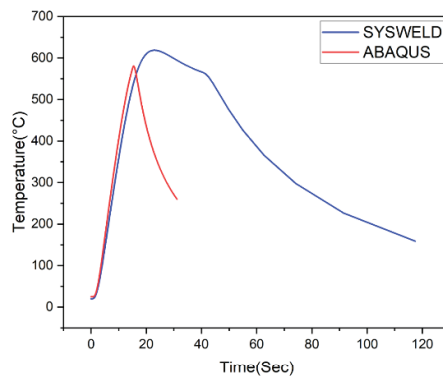
یکی از عوامل اصلی، نحوه اعمال و توزیع انرژی در عناصر و نقاط انتگرال‌گیری است. در آباکوس، زمانی که از زیرروال دیفلاکس برای اعمال شار حرارتی استفاده می‌شود، نحوه توزیع انرژی در طول گام‌های زمانی، در نقاط انتگرال‌المان و نسبت اختصاص انرژی به المان‌های مرزی وابسته به تنظیمات زمان‌گام و نحوه انتگرال‌گیری است. اگر گام‌های زمانی بزرگ‌تر یا انتگرال‌گیری کمتر جزئی باشد، بخش قابل‌توجهی از توان به‌صورت محلی جذب نشده و شیب‌های دمایی تیزتر و قلّه‌های کمتر بوجود می‌آید. از سوی دیگر، سیسولد به‌عنوان یک حل‌گر تخصصی جوشکاری از استراتژی‌های زمانی و فضایی ویژه بهره می‌برد که باعث می‌شود انرژی اعمال‌شده در ناحیه منبع به‌صورت یکنواخت‌تر و با پخش جانبی بیشتر بین المان‌ها توزیع شود و در نتیجه دمای قلّه بالاتر و افت کندتر حاصل شود.

عامل دیگری که می‌تواند علت این اختلاف باشد، مدل‌سازی دقیق‌تر خواص دما و گرمای نهان در سیسولد است. سیسولد معمولاً دارای پایگاه‌داده مواد و تابع‌های دمای وابسته است که تغییرات هدایت حرارتی، گرمای ویژه و گرمای نهان ذوب را با تفکیک دمایی بالاتری وارد می‌کند؛ این امر باعث می‌شود که هنگام عبور از دماهای نزدیک به ذوب مقدار زیادی انرژی صرف تغییر فاز شود و سپس به‌صورت مؤثرتری در محیط پخش گردد.



الف

ب



ج

شکل ۴ نمودار دما-زمان دو نرم‌افزار سیسولد و آباکوس در الف) مرکز جوش، ب) فاصله ۰/۵ میلیمتری و ج) فاصله ۵ میلیمتری از مرکز جوش

### ۳-۲- مقایسه تنش پسماند

شکل ۵ تنش پسماند در راستای مقطع عرضی جوش لیزر را برای دو مدل عددی سیسولد و آباکوس نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر دو مدل وجود یک تنش کششی قابل توجه در ناحیه مرکز جوش و تنش‌های فشاری در نواحی دور از مرکز را تأیید می‌کنند، با این حال مقدار و الگوی تنش‌ها در دو نرم‌افزار تفاوت معناداری دارد.

در ناحیه مرکزی، هر دو مدل یک قله تنش کششی مثبت نمایش می‌دهند که ناشی از انقباض حجمی پس از انجماد و محدودیت‌های مکانیکی ناشی از ماده سردتر اطراف است. با وجود این، تفاوت‌هایی مشاهده می‌شود.

در نرم‌افزار سیسولد مقدار قله تنش کششی حدوداً ۱۷۳ مگاپاسکال است و منحنی شکل نسبتاً پهن‌تری دارد. این نشان می‌دهد که مدل حرارتی سیسولد به دلیل نگهداشت انرژی بیشتر و توزیع حرارت واقع‌بینانه‌تر، افت دما و انقباض نهایی را به‌صورت تدریجی‌تر بازتولید کرده و در نتیجه تنش کششی نهایی ملایم‌تر و گسترده‌تر شکل گرفته است.

در آباکوس قله تنش کششی برابر ۱۷۰ مگاپاسکال و پهنای قله از سیسولد بزرگتر است، اما پهنای کلی ناحیه کششی بسیار کمتر است و به سرعت به سمت تنش‌های فشاری سقوط می‌کند. این امر معمولاً ناشی از افت سریع تر دما و توزیع انرژی محدودتر در هنگام شبیه‌سازی فرآیند است، به گونه‌ای که انقباض در ناحیه مرکزی به‌طور موضعی شدیدتر و غیرخطی تر رخ می‌دهد.

رفتار دو مدل در نواحی میانی اختلاف بسیار مشخص تری نشان می‌دهد:

در سیسولد تنش‌ها به تدریج از حالت کششی به حالت فشاری تبدیل می‌شوند و کمترین مقدار تنش پسماند فشاری برابر با ۳۷- مگاپاسکال در فاصله حدود ۱۴ میلیمتر از مرکز جوش قابل مشاهده است. این رفتار نشان‌دهنده انتقال تدریجی تنش‌ها و توزیع واقع‌بینانه‌تر حرارت و تغییر شکل‌های حرارتی است.

در آباکوس تنش‌ها در این ناحیه به شدت منفی شده و مقادیر فشاری تا ۲۳۰- مگاپاسکال ثبت می‌شود که بسیار بیش از مقادیر سیسولد است. چنین تنش فشاری شدیدی معمولاً ناشی از افت سریع تر دما، عدم لحاظ همرفت حوضچه مذاب، یا محدودیت‌های مدل جریان انرژی و عدم تعریف برخی خواص مواد در آباکوس در زیرروال دیفلاکس است درحالی که در سیسولد پایگاه داده مواد جامع‌تر و کامل‌تر است.

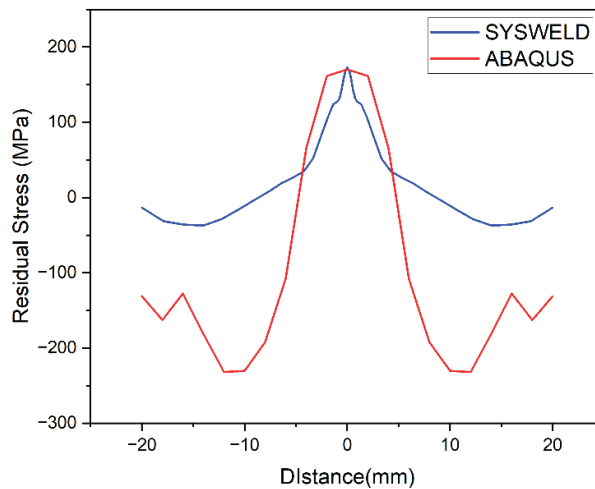
این اختلاف نشان می‌دهد که در آباکوس ناحیه مرکزی پس از انجماد به شدت منقبض شده و لایه‌های اطراف با اعمال واکنش فشاری شدیدتر این تغییر شکل را خنثی کرده‌اند، در حالی که در سیسولد این توزیع تنش ملایم‌تر است.

همانطور که در مباحث قبلی به آن اشاره شد علت این اختلاف می‌تواند در موارد زیر باشد.

(۱) تفاوت در مدل حرارتی مؤثر و هدایت انرژی.

(۲) اختلاف در گام‌های زمانی و طرح‌های انتگرال‌گیری.

(۳) مدل‌سازی تغییر فاز، خواص وابسته به دما و گرمای نهان در نرم افزار سیسولد.



شکل ۵ تنش پسماند در راستای مقطع عرضی جوش در محیط دو نرم‌افزار سیسولد و آباکوس

#### ۴- نتیجه‌گیری

۱. مدل سیسولد با خطای ۴/۹٪ در عرض و ۵/۵٪ در عمق نزدیک‌ترین تطابق را با داده‌های تجربی ارائه داد، در حالی که آباکوس خطای ۲۱/۸٪ در عرض و ۰/۴٪ در عمق داشت. این نتایج نشان می‌دهد سیسولد در بازتولید رفتار حرارتی و هندسی حوضچه جوش لیزری عملکرد پایدارتر و متوازن‌تری دارد.
۲. آباکوس عرض ناحیه ذوب را به‌طور قابل توجهی کمتر نسبت به سیسولد و کمتر از مقدار تجربی پیش‌بینی کرد که ناشی از حل‌گر حرارتی عمومی، شیب دمایی تندتر و مدل‌سازی ساده‌تر ناحیه انتقال جامد-مایع است. این محدودیت باعث تمرکز انرژی در مرکز و کاهش پخش عرضی حرارت می‌شود.
۳. سیسولد با داشتن پایگاه داده مواد اختصاصی، مدل‌های پیشرفته انتقال حرارت، تغییر فاز و انجماد، و حل‌گر ویژه جوشکاری، پخش عرضی حرارت را واقع‌بینانه‌تر بازسازی می‌کند. در مقابل، در آباکوس وابستگی شدید به داده‌های ورودی کاربر و عدم مدل‌سازی پویای مذاب، باعث ساده‌سازی فرآیند و کاهش ابعاد پیش‌بینی‌شده می‌شود.
۴. با وجود استفاده از منبع حرارتی یکسان در هر دو نرم‌افزار، سیسولد ابعاد جوش را با دقت کمی بالاتر و رفتار کیفی نزدیک‌تر به واقعیت بازنمایی می‌کند، در حالی که آباکوس پخش حرارت را محدودتر مدل کرده و عمدتاً ناحیه ذوب کوچک‌تری ارائه می‌دهد. از این‌رو، برای تحلیل دقیق جوشکاری لیزری، سیسولد گزینه مناسب‌تری ارزیابی می‌شود.
۵. در مرکز جوش، هر دو مدل قله زمانی مشابهی نشان می‌دهند، اما سیسولد مقدار قله دمایی بالاتر و کاهش دما آهسته‌تری ارائه می‌دهد. این رفتار بیانگر آن است که مدل سیسولد انرژی ورودی منبع لیزر را واقع‌بینانه‌تر حفظ کرده و فرآیند انتقال حرارت و تغییر فاز را کامل‌تر بازسازی می‌کند، در حالی که ممکن

است در آباکوس بخشی از انرژی ورودی به دلیل محدودیت در توزیع المانی و تنظیمات زمان گام، به طور کامل جذب شبکه محاسباتی نمی‌شود.

۶. در فاصله ۰/۵ میلیمتر اختلاف بین دو مدل افزایش می‌یابد. قلّه دمایی در سیسولد بالاتر بوده و پهنای بیشتری دارد، در حالی که منحنی آباکوس افت سریع‌تری نشان می‌دهد. این پدیده تأیید می‌کند که سیسولد در مدل‌سازی انتشار جانبی حرارت و جریان حرارت در ناحیه فوق‌گرم عملکرد دقیق‌تر دارد، ولی آباکوس انتقال حرارت را با شیب‌های تندتری پیش‌بینی می‌کند.

۷. در فاصله ۵ میلیمتر، دامنه دما در هر دو مدل کوچک می‌شود و اختلاف قلّه‌ها کاهش می‌یابد. این رفتار نشان می‌دهد که در فواصل دور از مرکز، سهم منبع حرارتی کاهش یافته و انتقال حرارت عمدتاً توسط رسانش در ماده پایه کنترل می‌شود؛ بنابراین تفاوت‌های ناشی از مدل‌سازی منبع حرارتی یا دینامیک حوضچه مذاب کم‌رنگ‌تر می‌شوند و برآیند دو مدل به یکدیگر نزدیک‌تر می‌شود.

۸. اگرچه در هر دو نرم‌افزار از منبع حرارتی مشابه (گلداک) استفاده شده، اما اختلاف در نحوه توزیع انرژی در المان‌ها، استراتژی انتگرال‌گیری زمانی، و مدل‌سازی رفتار دمایی مواد، سبب تفاوت‌های معنادار در خروجی‌ها می‌شود. سیسولد با حل‌گر تخصصی جوشکاری و پایگاه داده مواد با تفکیک دمایی بالا، انرژی ورودی را واقع‌بینانه‌تر توزیع کرده و قلّه‌های دمایی بزرگ‌تر و روند خنک‌کاری ملایم‌تری ارائه می‌دهد. در مقابل، آباکوس با چارچوب حرارتی عمومی و جذب موضعی‌تر انرژی، به طور طبیعی قلّه‌های پایین‌تر و افت حرارتی سریع‌تر به دست می‌دهد.

۹. هر دو مدل سیسولد و آباکوس وجود یک ناحیه کششی در مرکز و نواحی فشاری در فاصله از مرکز جوش را تأیید می‌کنند. با این حال، مقدار قلّه کششی و پهنای ناحیه فشاری تفاوت قابل‌توجهی دارد؛ سیسولد قلّه کششی ۱۷۳ مگاپاسکال و آباکوس ۱۷۰ مگاپاسکال را پیش‌بینی کرده است، اما آباکوس افت بسیار سریع‌تری به سمت تنش‌های فشاری ثبت می‌کند.

۱۰. سیسولد یک منحنی کششی پهن‌تر و ملایم‌تر ارائه می‌دهد که نشان‌دهنده بازتوزیع حرارتی و انجماد تدریجی‌تر است، در حالی که در آباکوس ناحیه کششی محدودتر بوده و تغییر فاز و انقباض حرارتی به صورت موضعی و غیرخطی رخ داده است. این امر ناشی از افت دمایی سریع‌تر و توزیع محدود انرژی در مدل حرارتی آباکوس است.

۱۱. حداقل تنش فشاری در سیسولد برابر ۳۷- مگاپاسکال است که انتقال تدریجی تنش‌ها به ناحیه فشاری را نشان می‌دهد. در مقابل، آباکوس تنش‌های فشاری بسیار بزرگ‌تری تا حدود ۲۳۰- مگاپاسکال تولید کرده است. این اختلاف ناشی از عدم مدل‌سازی دقیق تغییر فاز، نبود مدل جریان مذاب، و محدودیت پایگاه داده مواد در آباکوس است که باعث افت ناگهانی دما و ایجاد تنش‌های فشاری شدید می‌شود.

۱۲. برتری سیسولد در استفاده از خواص دمایی دقیق، مدل‌سازی تغییر فاز، محاسبه گرمای نهان، و حل‌گرهای تخصصی جوشکاری، سبب توزیع تنش ملایم‌تر و نزدیک‌تر به واقعیت می‌شود. در مقابل، آباکوس با وجود استفاده از زیرروال دیفلاکس برای اعمال منبع حرارتی، به دلیل گام‌های زمانی بزرگ‌تر،



انتگرال‌گیری حرارتی ساده‌تر و عدم مدل‌سازی پویایی مذاب، تنش‌های فشاری بسیار شدید و الگوی تنش موضعی‌تری ارائه می‌دهد.

## مراجع

1. Klimpel A. Review and Analysis of Modern Laser Beam Welding Processes. Vol. 17, Materials. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI); 2024.
2. Hadavi M, Rostami H, Nickabadi S, Rostami E, Moradalian H. Investigation of laser factors influence on strength of laser spot welding of 316 stainless steel using the designing experiments method. Vol. 15, Scientific Reports. Nature Research; 2025.
3. Kuryntsev S. A review: Laser welding of dissimilar materials (Al/Fe, Al/Ti, Al/Cu)—methods and techniques, microstructure and properties. Vol. 15, Materials. MDPI; 2022.
4. Ramaphoko NA, Skhosane S, Maledi N. Microstructural Characterization and Mechanical Properties of Laser Beam-Welded Dissimilar Joints between A6000 Aluminum Alloy and Galvanized Steel. Materials. 2022 Jan 1;15(2).
5. Alhajhamoud M, Ozbey S, Ilgaz MA, Candan L, Cinar I, Vukotić M, et al. Laser Welding of Ti6Al4V Titanium Alloy in Air and a Water Medium. Materials. 2022 Dec 1;15(24).
6. Wen B, Shen L, Kang X. Laser Welding of Micro-Wire Stent Electrode as a Minimally Invasive Endovascular Neural Interface. Micromachines (Basel). 2025 Jan 1;16(1).
7. Han YH, Lim HB, Shin TS, Yang HI. Prediction of Welding Deformation Using the Thermal Elastic–Plastic Finite Element Method by Considering Welding Interpass Temperature. Materials. 2024 Aug 1;17(15).
8. Kik T. Heat source models in numerical simulations of laser welding. Materials. 2020 Jun 1;13(11).
9. Rohani Raftar H, Khodabakhshi A, Suikkari T, Ahola A, Skriko T. Multi-objective optimization of welding-induced residual stress and deflection in 6082-T6 aluminum alloy using validated thermo-mechanical modeling. Journal of Advanced Joining Processes. 2025 Dec 1;12.
10. Singh UP, Swaminathan S, Phanikumar G. Thermo-mechanical approach to study the residual stress evolution in part-scale component during laser additive manufacturing of alloy 718. Mater Des. 2022 Oct 1;222.
11. Morawiec M, Kik T, Stano S, Róžański M, Grajcar A. Numerical Simulation and Experimental Analysis of Thermal Cycles and Phase Transformation Behavior of Laser-Welded Advanced Multiphase Steel. Symmetry (Basel). 2022 Mar 1;14(3).



12. Wen P, Wang J, Jiao Z, Fu K, Li L, Guo J. Numerical Simulation of Temperature Evolution, Solid Phase Transformation, and Residual Stress Distribution during Multi-Pass Welding Process of EH36 Marine Steel. *Metals (Basel)*. 2024 Apr 1;14(4).
13. Giudice F, Sili A. Validation of a Theoretical Model for Laser Welding Thermal Field by Multi-Physics Numerical Simulation. *Metals (Basel)*. 2023 Dec 1;13(12).
14. Liu S, Wu Z, Zhou W, Zhou H, Zhang K, Yin D, et al. A review of welding simulation methods for large components. Vol. 33, *Progress in Natural Science: Materials International*. Chinese Materials Research Society; 2023. p. 551–68.
15. Ghazali SNM, Ibrahim MHI, Manurung YHP, Adenan MS, Rahman ARA, Ramlan AR, et al. A focused review on numerical computation in wire arc additive manufacturing for high strength low alloy steels: past insights and potential opportunities. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2025 Nov 1;
16. Ramos HME, Tavares SMO, de Castro PMST. Numerical modelling of welded T-joint configurations using SYSWELD. *Science and Technology of Materials*. 2018 Dec 1;30:6–15.
17. Ahmad AS, Wu Y, Gong H, Nie L. Finite element prediction of residual stress and deformation induced by double-pass TIG welding of Al 2219 plate. *Materials*. 2019 Jul 1;12(14).
18. Krishna Murthy KR, Akyel F, Reisinger U, Olschok S. Simulation of transient heat transfer and phase transformation in laser beam welding for low alloy steel and studying its influences on the welding residual stresses. *Journal of Advanced Joining Processes*. 2022 Jun 1;5.
19. Caruso S, Umbrello D. Numerical and experimental validation of gas metal arc welding on AISI 441 ferritic stainless steel through mechanical and microstructural analysis. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2022 Jun 1;120(11–12):7433–44.
20. Author C, Asm Z, Hanim A. The Effect of Welding Process Parameter on Temperature and Residual Stress in Butt-Joint Weld of Robotic Gas Metal Arc Welding. *Aust J Basic Appl Sci*. 2013;7(7):814–20.



## Development of a new White Lubricant and a new application method for Nickel–base superalloy hot forming

Mohammad Taherkhani<sup>1\*</sup>, Shahabeddin Ajami<sup>2</sup>, Hamidreza Jafarian<sup>3</sup>

<sup>1</sup> School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran university of science and Technology (IUST), Narmak, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Mavadkaran – Mapna Group, Mapna Blvd, Soleimani Blvd, Fardis, Iran

<sup>3</sup> School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran university of science and Technology (IUST), Narmak, Tehran, Iran

\*(corresponding author email address: Mohammad.th78@yahoo.com)

**Abstract-** This research focuses on the development of eco-friendly, ceramic-glass glaze lubricants for the hot forging of nickel-based superalloys, aiming to reduce friction at forging temperatures and enhance product surface quality. By integrating adhesion tests and the Ring Compression Tests (RCT) with finite-element-method (FEM) simulations using the DEFORM-3D software specialized for forming operations, the performance of three lubricants was evaluated: WL1, containing glass frit ceramic glaze; WL2, containing glass frit ceramic glaze combined with hexagonal boron nitride (h-BN) powder; and HL, a commercial lubricant produced by Henkel Co. The results showed that lubricant WL2 exhibits performance similar to the commercial lubricant HL, reducing the process shear friction factor ( $m$ ) to 0.47 and the final internal diameter reduction of the ring (rDi) to 35%. As a green lubricant, WL2 lubricant becomes more economically justifiable for industry with the simple addition of h-BN.

**Keywords** - Calibration Map, Friction Test, Hot Forming, Nimonic 80A, White Lubricant.

### I. INTRODUCTION

Nickel-based superalloys strengthened by  $\gamma$ - $\gamma'$  precipitation, such as the Nimonic series, are critical materials for hot-section components in gas turbines due to their exceptional high-temperature mechanical properties, including creep resistance, fatigue strength, and structural stability up to 815 °C. However, hot forging of these alloys presents significant challenges, particularly in controlling friction at the die–workpiece interface, which influences material flow, surface quality, and tool life [1-4]. Friction reduction under such severe thermomechanical conditions can only be achieved through the application of lubricants. Nowadays, owing to environmental concerns, there is a growing interest in the utilization of so-called “white lubricants” (a type of green lubricant) [4]. These are categorized into three main groups: water-soluble polymers, terpenoid-based systems, and liquid glass formulations [5]. Although their specific compositions vary, most consist of three primary chemical components: an active friction-reducing agent, a surface adhesion agent, and a liquid carrier [6]. It should be noted that the degree of adhesion of the lubricant layer to the workpiece or tool surfaces also significantly affects its lubricating performance.

Among the common methods for measuring tribological properties, the ring-compression test (RCT) is the most conventional for determining the friction coefficient. In this method, a flat, ring-shaped specimen is compressed between two rigid, parallel platens and compressed to a prescribed height reduction. This test directly relates the changes in the specimen's inner and outer diameters to the magnitude of the shear friction factor ( $m$ ) [7,8].

Hot forging of superalloy turbine blades, due to the high temperatures of the deformation process, requires specialized lubricants that remain stable and adhesive to the workpiece at elevated temperatures. Valero et al. [4] showed that lubricant application methods affect friction calibration in ring-compression tests (RCTs). Wan et al. [5] reviewed available performance data for white lubricants, they emphasized the need to validate the tribological behavior of white lubricants under hot forming conditions. Dubois et al. [9] reported that white lubricants match graphite's performance only under limited sliding distances (<10 mm), beyond which rapid degradation occurs. Nishimura et al. [10] emphasized the role of tool–lubricant adhesion in wear performance, noting that frictional behavior does not always correlate with anti-wear properties. Patent literature, such as Hugues et al.'s lead-free graphite-oil-ester blend [11] and Shimoda et al.'s glass-based anti-oxidation coatings [12], offers promising routes.

The objective of the present work is to develop a commercial (white lubricant) incorporating a ceramic coating and evaluate the lubricant's performance in hot metalworking. To achieve this goal, first, the adhesion of the molten glassy lubricant layer



to the workpiece surface was evaluated at forging temperature. Subsequently, RCTs were conducted on Nimonic 80A flat ring specimens under the applied newly developed lubricant, with the obtained experimental results enabling the generation of friction calibration maps. Finally, to quantify and compare the friction coefficient of the proposed lubricant against a standard commercial product, the RCTs were simulated using the finite element method (FEM) simulation software DEFORM-3D.

## II. MATERIALS AND METHODS

In the adhesion test, three types of lubricants were applied as coatings to cylindrical specimens of Nimonic 80A superalloy. Before lubricant application, the specimens were preheated at 200°C. This lubricant application method is our invention. Subsequently, the coated cylindrical specimens were heated in a muffle furnace to 1150°C, held at this temperature for 30 minutes, and then removed from the furnace. For the ring compression tests (RCTs), twelve flat ring specimens were initially prepared by machining from an extruded Nimonic 80A nickel-base alloy bar stock, using the standard dimensional ratio of 6:3:2 (outer diameter: 24 mm, inner diameter: 12 mm, and height: 8 mm), as shown in Fig. 1a. In this study, two white lubricants and one commercial lubricant were investigated. Hereafter referred to as WL1, WL2, and HL, respectively. WL1 is a glass–ceramic coating containing glass–frit glaze powder; WL2 is the same glass–ceramic coating modified with hexagonal boron nitride (h-BN) powder and water glass; and HL is the product BONDERITE L-FG FB 651 ACHESON from Henkel Co. It is expected that the WL2 lubricant will exhibit anti-frictional performance comparable to that of the HL lubricant.

The RCTs were conducted using a 700-ton hydraulic press equipped with precise stroke control, operating at a ram speed of 10 mm/s in an open-die configuration using flat, cylindrical dies fabricated from H13 hot-work tool steel. The ring specimens were compressed between the two dies to specified height reductions (rHs) of 38% and 48% to establish friction-calibration maps. To ensure test repeatability, every lubricant test at a given rH was performed on two identical specimens, with the final results reported as the average of the two trials. The lubricants were diluted with water at a 1:10 ratio. Before testing, in an innovative way, the specimens were heated at 200°C for 15 min, after which the lubricant was sprayed onto the specimen surfaces. F. Campbell reported the hot working temperature range for the Nimonic 80A alloy as 1000-1200°C [13]. Accordingly, the specimens were heated in an electric furnace to the test temperature of 1150°C and soaked at this temperature for 45 min to ensure thermal homogenization. The dies were preheated to 200°C using a torch and temperature measurement assisted by a pyrometer before the RCTs were initiated. Following testing, all specimens were sandblasted for surface cleaning to remove surface oxides and residual coating, after which their dimensions were measured using a calibrated caliper.

A quantitative approach to analyzing the RCT involves integrating physical RCT experiments and computational simulations to investigate the friction coefficient during plastic deformation. Following the performance of RCT, the same process was modeled in 3D using FEM simulation software (e.g., DEFORM-3D). Various shear friction coefficient ( $m$ ) values are defined in the simulation, and each results in unique final dimensions for the specimen. The simulation result that most closely corresponds to the physical test result is then identified as the friction coefficient of the lubricant for the process conditions. DEFORM-3D v.11 is a specialized software package for simulating metal forming processes and heat-treatment, which enables the evaluation of the friction coefficient in RCT. In the problem definition and modeling stage, the flat dies, ring-shaped workpiece, material properties, and test parameters were defined step-by-step. To determine the friction coefficient corresponding to each specimen at a specific targeted height reduction and strain level, simulations were conducted with various values for the shear friction factor ( $m$ ). Fig. 1b illustrates an example of the 3D simulation performed for a height reduction of rH 38.1% with a shear friction coefficient of  $m = 0.36$ .

To evaluate the lubrication performance of different lubricants under various process conditions, it is necessary to express the interfacial friction both qualitatively and quantitatively. One quantitative approach is based on Coulomb's friction model, which uses a friction coefficient  $\mu$  to quantify interfacial friction. An alternative approach is the Shear-Friction Law, which employs a shear-friction factor ( $m$ ) for friction quantification. According to the shear friction model, the frictional shear stress during sliding is proportional to the yield strength of the material:

$$\tau = m.k \quad (1)$$

Where  $m$  is the friction factor ( $0 \leq m \leq 1$ ) and considering the von Mises yield criterion, the parameter  $k$  is defined as:

$$k = \frac{\sigma_0}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

Where  $\sigma_0$  is the yield stress in pure tension. Thus, the shear-friction model at the contact interface can be generally expressed as follows [14]:

$$\tau = m \frac{\sigma_0}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

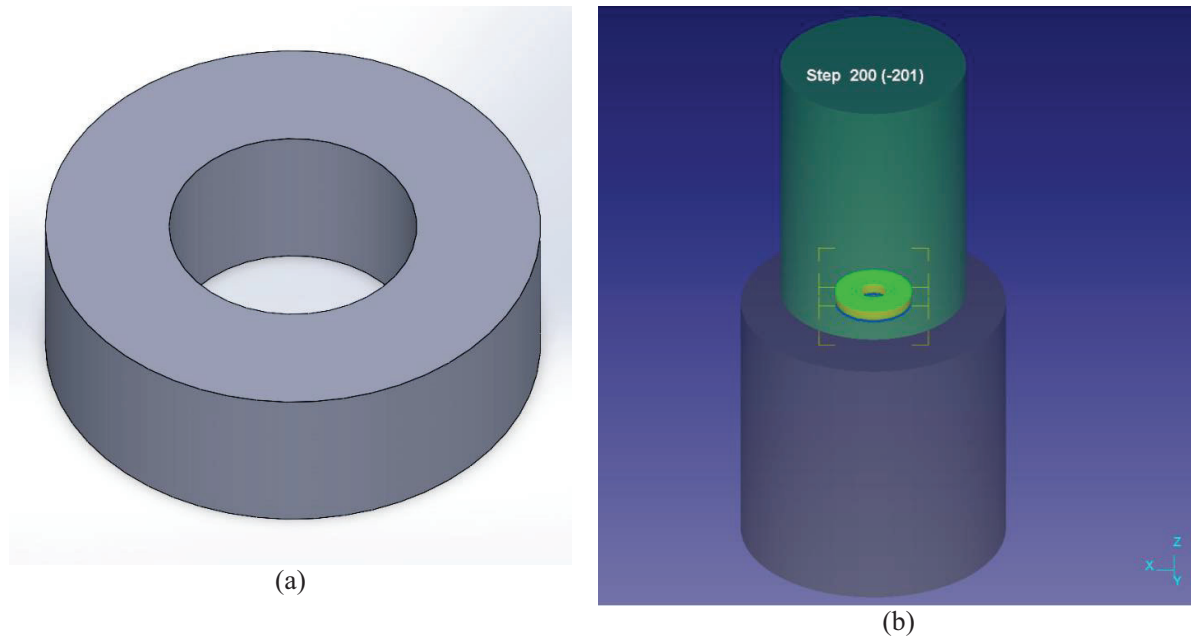


Fig. 1: The Flat Ring Sample: (a) Ring-specimen 3D model by SolidWorks (b) FEM simulation of RCT

It should be noted that the shear-friction model is generally recommended and employed when plastic deformation occurs, whereas Coulomb's friction model is valid only for quantifying friction when the contact pressure remains below the material's yield strength. A shear-friction factor of  $m = 1$  represents the maximum friction but is not equivalent to sticking friction at the interface [14].

### III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION

**i. Adhesion of Lubricant Coating Layer:** Fig. 2 illustrates the final WL1 specimen from the adhesion test. The WL1 and WL2 lubricants are observed on the specimen surfaces as adherent, glossy, mirror-like glaze coatings. Inorganic polymers, such as silicates, consist of a covalently bonded, repeating network structure without hydrocarbon units, and they are also classified as glassy compounds. Silicate-based polymers, such as sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ), are employed as adhesives for various mechanical engineering applications. The glass frits within the lubricants, along with the fluxing agents and binder agents in WL1 and WL2, selectively melt over various temperature ranges on the billet surface, generating a continuous layer of viscous silicate melt. Assisted by the viscous silicate melt, a continuous molten film is maintained on the surface. This allows a hot fluid film to adhere to the superalloy substrate up to the forging temperatures, consequently, ensuring effective lubrication. Furthermore, it is also recognized that silicate melt exhibits Newtonian behavior, with its viscosity being temperature-dependent. According to the Stribeck curve, under boundary-lubrication conditions, an increase in the viscosity of the molten layer results in a reduction in the friction coefficient.

**ii. Ring Compression Test:** The measurements obtained from the RCTs are presented in Table 1, and the friction coefficients for each experiment were determined using the DEFORM 3D simulation software via the FEM. Upon examination of the specimen's dimensions after the RCT, for a given height reduction ( $rH$ ), a larger decrease in the inner diameter ( $rDi$ ) or, equivalently, a smaller final inner diameter ( $Di,f$ ) indicates higher friction between the workpiece and the dies during the forming process. Examination of the ring-compression specimens lubricated with WL1 and WL2 shows that the addition of h-BN to the lubricant composition significantly increases the  $Di,f$ , consequently reducing friction. A detailed inspection of the ring dimensions under WL1, WL2, and HL lubrication reveals that HL exhibits superior lubrication performance, leading to a lower friction coefficient; however, at high height reduction ( $rH=48.1\%$ ), the friction coefficients obtained from WL2 and HL are approximately equivalent. Figure 3 illustrates the initial and final geometries of the specimens for the different lubricants, along with the corresponding simulation images.

Considering the specimen surface tested with lubricant WL1 at  $rH=48.1\%$ , as illustrated in Fig. 4, the inner edge of the ring



Fig. 2: Final section coated with WL1 lubricant for adhesion testing.

can be observed, exhibiting no material flow. Because under sticking friction conditions, the initial surface material of the workpiece adheres to the die surface from the outset, exhibiting no sliding and remaining fixed in position. Consequently, the flow behavior of the specimen material in Fig. 4 indicates that sticking friction was present for the lubricant WL1 under  $rH=48.1\%$ . Sticking friction was absent in all specimens lubricated with WL2 and HL. Fig. 4b illustrates the effective strain distribution throughout the random section's thickness as determined by the DEFORM-3D simulation. As shown, the effective strain magnitude at the top and bottom surfaces of the inner ring edge is lower than in the adjacent regions. This reduced strain arises because friction between the workpiece–die interface inhibits sliding in those areas. The curve in Fig. 4d, which illustrates the strain tracking for points P1, P2, and P3, confirms this finding. In Fig. 5, which shows the lateral surface of ring specimen No.2 following the test, longitudinal cracks aligned with the compression direction are visible, indicating the inadequate lubrication of WL1. None of these surface defects was observed on the ring specimens Nos. 3 and 4 were lubricated with WL2, nor in specimens Nos. 5 and 6 with lubricant HL.

To obtain the friction calibration maps, data about two parameters: reduction in inner diameter ( $rDi$ ) and height reduction percentage ( $rH$ ), are required. The friction-calibration maps are used for the qualitative comparison of lubricants based on  $rDi$ . In this curve, at a given height reduction, a lower position for any graph corresponds to a lower friction coefficient ( $m$ ). Fig. 6 shows the friction calibration maps for comparing the lubricants. A close inspection of Fig. 6 shows that lubricants WL2 and HL exhibit a very similar performance at elevated strain levels, although the WL2 lubricant is more cost-effective.

**iii. Conclusion:** In this study, the performance of three types of ceramic–glass glaze lubricants (WL1, WL2, and HL) for hot forging of superalloys was investigated. By integrating physical adhesion and ring compression tests and FEM simulations in DEFORM 3D software, a validated methodology was developed for evaluating lubrication performance and obtaining friction calibration maps. The findings demonstrate that lubricant WL2 exhibits tribological superiority over lubricant WL1 at the hot forging temperature of superalloys  $1150^{\circ}\text{C}$ . Especially under high strain conditions ( $rH = 48.1\%$ ), both lubricants WL2 and HL provided uniform and effective lubrication by lowering the coefficient of friction to the acceptable range of  $0.47\text{--}0.58$  and achieving adequate surface quality; however, WL2 is the more cost-effective option. In contrast, lubricant WL1 exhibited sticking friction conditions, as evidenced by the formation of longitudinal cracks on the specimens' lateral surfaces. Furthermore, the friction calibration curves indicated that any lubricants producing a smaller  $rDi$ , i.e., appearing lower on the calibration plot, provide more effective performance in reducing process friction. Consequently, the newly developed WL2 lubricant, characterized as an environmentally benign (green) formulation, demonstrates significant potential for application in the hot forming of nickel-based superalloy components.



Table 1. Results obtained from the ring pressure test in the laboratory

m	$\Gamma_{Di}$ (%)	$\Gamma_H$ (%)	$D_{i,f}$ (mm)	$H_f$ (mm)	V (mm/s)	$D_{i,0}$ (mm)	$H_0$ (mm)	Lubricant	Sample No.
1	36.2	38.1	7.65	4.95	10	12	8	WL1	1.
1	49.1	48.1	6.1	4.15	10	12	8	WL1	2.
0.47	17.3	38.1	9.92	4.95	10	12	8	WL2	3.
0.58	35	48.1	7.8	4.15	10	12	8	WL2	4.
0.36	10.9	38.1	10.69	4.95	10	12	8	HL	5.
0.52	32	48.1	8.15	4.15	10	12	8	HL	6.

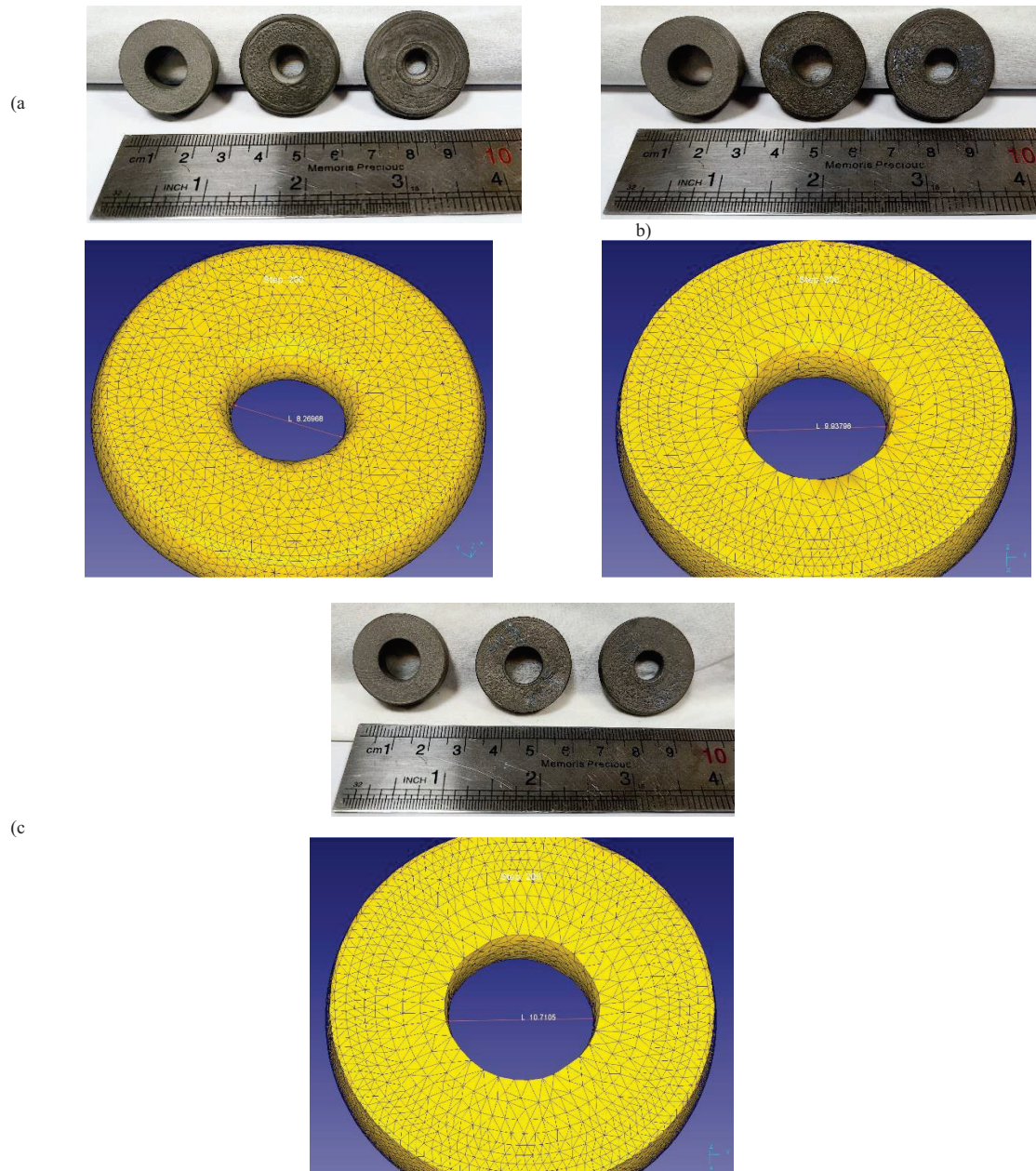
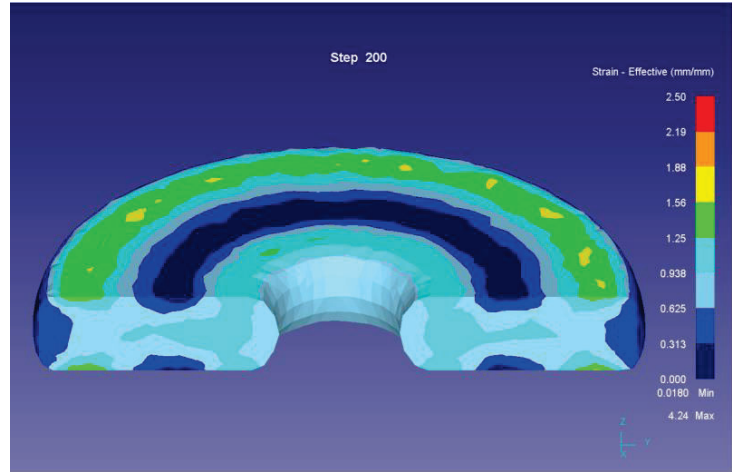


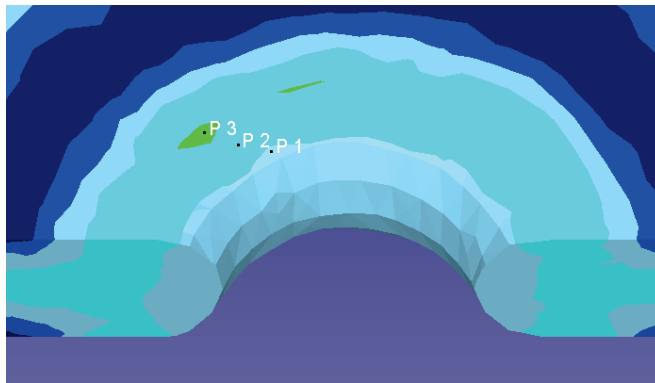
Fig. 3. Initial and final specimen geometries in the ring-compression test (from left to right) alongside the corresponding simulation results: (a) rings lubricated with WL1; (b) rings lubricated with WL2; (c) rings lubricated with HL.



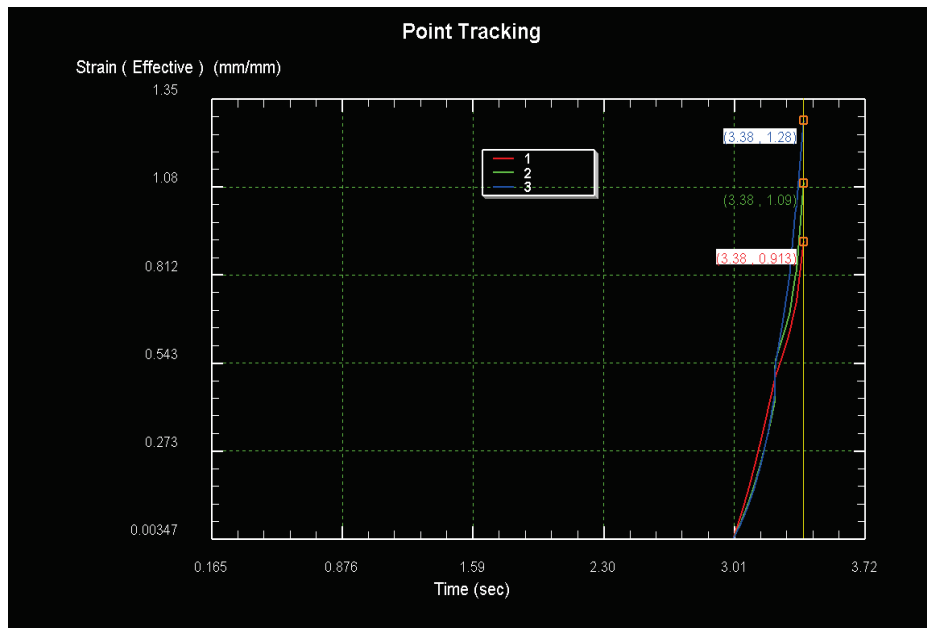
a)



b)



c)



d)

Fig. 4. Effective-strain distribution and absence of material flow in specimen No.2 under sticking friction conditions with WL1 lubricant: (a) specimen No.2 after testing; (b) effective-strain distribution in a selected cross section of specimen No.2; (c) locations of points P1, P2, and P3; (d) equivalent-strain distribution curve in the selected section.



Fig. 5. Cracks on the lateral surface of the ring specimen lubricated with WL1.

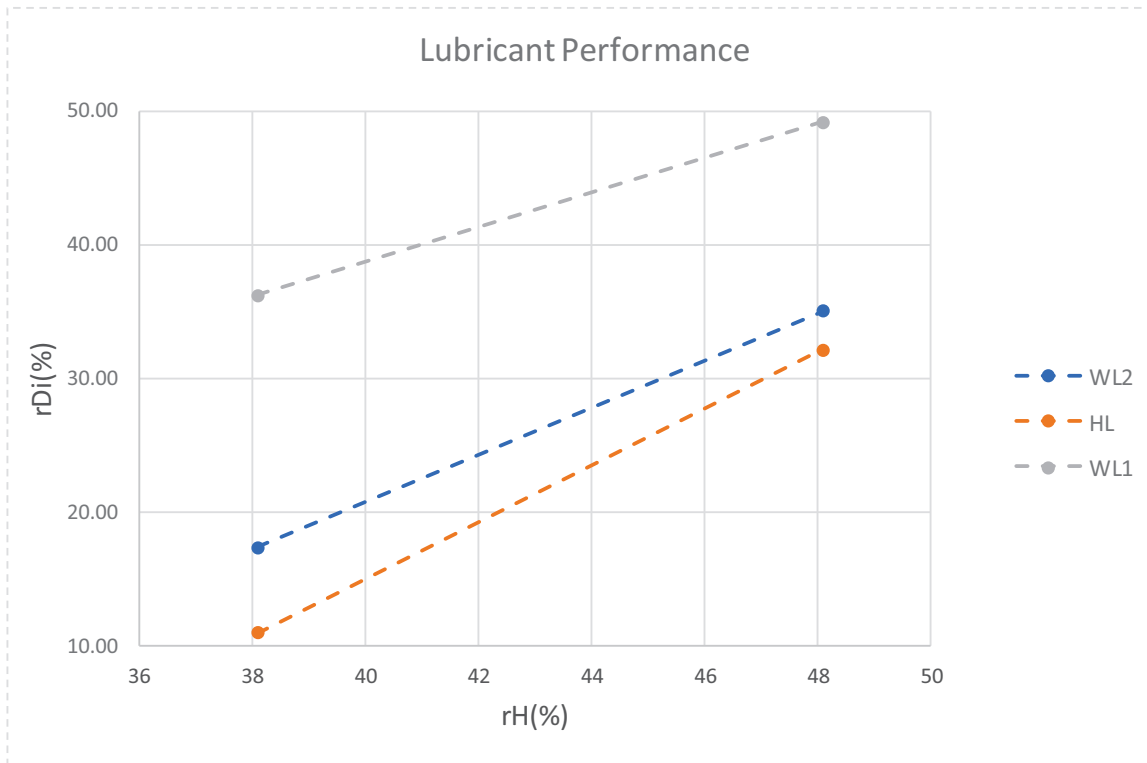


Fig. 6. friction-calibration maps



## ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledgment Mavadkaran Co., Mr. Naseri and Mr. Kolagar for their support in this project.

## REFERENCES

- [1] C. Kästner, M. Neugebauer, K. Schrickler and J. P. Bergmann, "Strategies for Increasing the Productivity of Pulsed Laser Cladding of Hot-Crack Susceptible Nickel-Base Superalloy Inconel 738 LC," *Journal of Manufacturing and Materials Processing.*, vol. 4, p. 84, 2020.
- [2] Osoba, Amuda and Lawrence, "Tracking heat-affected zone cracking susceptibility in standard and modified heat treated IN 738 superalloy welds," in *High Performance and Optimum Design of Structures and Materials Conference*, 2014.
- [3] J. Xu, Y. Ding, Y. Gao, H. Wang, Y. Hu and D. Zhang, "Grain refinement and crack inhibition of hard-to-weld Inconel 738 alloy by altering the scanning strategy during selective laser melting," *Materials & Design*, vol. 209, 2021.
- [4] J. Valero, M. M. Marin and A. M. Camacho, "Influence of Load Application Methodology in the Performance of Ring Compression Tests," *Procedia Engineering*, vol. 132, pp. 306-312, 2015.
- [5] S. Wan, A. K. Tieu, Y. Xia, H. Zhu and B. H. Tran, "An overview of inorganic polymer as potential lubricant additive for high temperature tribology," *Tribology International*, vol. 102, pp. 620-635, 2016.
- [6] A. Dubois, M. Dubar and L. Dubar, "Warm and Hot Upsetting Sliding Test: Tribology of Metal Processes at High Temperature," *Procedia Engineering*, vol. 81, pp. 1964-1969, 2014.
- [7] T. Altan, G. Ngaile and G. Shen, *Cold and Hot Forging: Fundamentals and Applications*, ASM International, 2005.
- [8] K. Asai, K. Kitamura, N. Yukawa and N. Hayashi, "Estimation of friction by using improved calibration curves of ring compression test for hot forging of steel," *Procedia Engineering*, vol. 207, pp. 2280-2285, 2017.
- [9] A. Dubois, M. Dubar, L. Dubar and B. Tlili, "Tribological Performances of Two White Lubricants in Hot Steel Forging," *Key Engineering Materials*, pp. 561-566, February 2012.
- [10] T. Nishimura, T. Sato and Y. Tada, "The evaluation of anti-galling characteristics by observation of adhesion morphologies using injection upsetting," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 62, no. 1, pp. 235-241, 1996.
- [11] L. Hugues, H. Gankema, G. Heideman, D. Marten Kok and G. Odink, "Lubricant for hot forging applications". United States Patent US8283296B2, 2006.
- [12] K. Shimoda, T. Yamakawa, K. Muramatsu, Y. Inoue, J. NISHIMORI, Y. Hidaka, K. Matsumoto, T. Kato and S. Akiyama, "Antioxidant agent and process for producing metallic material". United States Patent US8846152B2, 2010.
- [13] F. Campbell, *Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*, Elsevier Science, 2006.
- [14] A. Dubois, "Metal Forming and Lubrication," in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016.

## تأثیر پارامترهای فرآیند بر ریزساختار پوشش تولید شده توسط روش هیبریدی اشباع پلاسمای الکترولیتی و الکتروفور تیک

لیلا چیت سازخویی<sup>۱\*</sup>، جعفر خلیل علافی<sup>۲</sup>

۱- استادیار مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

۲- استاد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی تبریز، تبریز، ایران

l.chitsaz@uma.ac.ir

### چکیده

به منظور افزایش زیست‌سازگاری سطح آلیاژ نایتینول از روش‌های پوشش‌دهی مختلف استفاده می‌شود. در این تحقیق از روش اشباع پلاسمای الکترولیتی همزمان با فرآیند الکتروفور تیک برای ایجاد پوشش کامپوزیتی کربونیتريد تیتانیوم + هیدروکسی‌آپاتیت استفاده شد. عملیات پوشش‌دهی در الکترولیتی حاوی اوره و نیترات آمونیوم به همراه نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت انجام گرفت. نتایج پراش پرتو ایکس در حالت لایه نازک نشان داد که ترکیب سرامیکی  $TiC_{0.2}N_{0.8}$  به همراه اکسید  $NiTiO_3$  در سطح تشکیل شده است. همچنین نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت بدون تجزیه شدن یا تشکیل ترکیبات جدید در سطح پوشش قرار گرفته‌اند. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز نشان داد که پوشش‌دهی تحت فرکانس ۵۰۰۰ هرتز، چرخه کاری ۲۰٪ و زمان ۱۰ دقیقه، باعث ایجاد پوششی یکنواخت و بدون ترک، با کمترین مقدار تخلخل شده است.

کلمات کلیدی: آلیاژ NiTi، پوشش‌دهی پلاسمای الکترولیتی، پوشش کامپوزیتی، هیدروکسی‌آپاتیت.

### ۱- مقدمه

آلیاژ NiTi به دلیل کرنش بازیابی شونده بالا و مدول الاستیک نزدیک استخوان نسبت به سایر زیست مواد فلزی مورد توجه قرار گرفته است [۱ و ۲]. این آلیاژ به دلیل سطح زیست‌خنی و آزاد کردن یون سمی نیکل در بدن باید قبل از استفاده به عنوان زیست‌ماده، تحت عملیات اصلاح سطح مانند پوشش‌دهی قرار گیرد [۳ و ۴]. از میان مواد مناسب برای پوشش‌های کاشتنی‌های فلزی، نیتريد و کربونیتريد تیتانیوم به دلیل سختی و مقاومت به سایش و خوردگی بسیار بالا و همچنین زیست‌سازگاری عالی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۵ و ۶]. از بین فرایندهای مختلف کربونیتريداسیون، روش کربونیتريداسیون پلاسمای الکترولیتی<sup>۱</sup> به دلیل سرعت بالا و هزینه کم و همچنین ایجاد پوشش متخلخل که قابلیت رشد سلولی را افزایش می‌دهد، در سال‌های اخیر مورد استفاده محققین مختلف قرار گرفته است [۷]. در این روش، مشابه بقیه روش‌های الکتروشیمیایی در فشار محیط، زیرلایه در الکترولیتی حاوی کربن و نیتروژن غوطه‌ور شده و یک ولتاژ بالا به آن اعمال می‌شود. تحت این شرایط دو پدیده اتفاق می‌افتد: (۱) الکترولیز الکترولیت در ولتاژ بالا، (۲) تشکیل یک تخلیه الکتریکی یا پلاسمای بر روی سطح یا نزدیک نمونه. بنابراین در حین فرآیند سطح نمونه در معرض جرقه‌های پیوسته قرار گرفته و نیتروژن و کربن موجود در الکترولیت به‌صورت یون‌ها یا اتم‌های فعال وارد پاکت پلاسمای اطراف نمونه می‌شوند. در نتیجه بر روی سطح فلز بمباران شده و به داخل آن نفوذ کرده و یک لایه کربونیتريدی در سطح فلز تشکیل می‌دهند [۸]. پوشش حاصل در این روش متخلخل بوده و ممکن است باعث کاهش مقاومت به خوردگی یا سایش شود. امروزه با استفاده از روش هیبریدی پوشش‌دهی پلاسمای الکترولیتی- الکتروفور تیک<sup>۲</sup> می‌توان ذرات باردار نانو یا میکرونی را به الکترولیت افزوده و پوشش کامپوزیتی تشکیل داد. در نتیجه حفرات و تخلخل‌های بزرگ و عمیق در پوشش از بین رفته و یک پوشش متراکم در سطح تشکیل شده و مقاومت به خوردگی و سایش به مقدار قابل توجهی بهبود می‌یابد [۹]. کاربردترین و بهترین ماده‌ای که می‌توان به عنوان ذرات کامپوزیتی در پوشش کاشتنی‌های فلزی استفاده کرد هیدروکسی‌آپاتیت است. این ماده که قسمت عمده استخوان موجودات زنده را تشکیل می‌دهد، زیست‌سازگاری بسیار بالایی داشته و می‌تواند چسبندگی، رشد و تکثیر سلولی و نیز رشد آپاتیت استخوان‌مانند را بر روی کاشتنی‌های فلزی افزایش دهد [۱۰].

<sup>1</sup> Plasma Electrolytic Carbonitriding (PEC/N)

<sup>2</sup> Hybride Plasma Electrolytic Deposition-Electrophoretic Deposition method (PED-EPD)

با توجه به مطالب ذکر شده، در این تحقیق به منظور افزایش زیست‌فعالی سطح NiTi برای کاربردهای زیست‌پزشکی، پوشش کامپوزیتی TiC/N+HA بر روی NiTi توسط روش ترکیبی PED-EPD ایجاد شده و تاثیر پارامترهای مختلف پوشش‌دهی مانند فرکانس، چرخه کاری و زمان بر کیفیت و خواص پوشش بررسی شده است.

## ۲- روش پژوهش

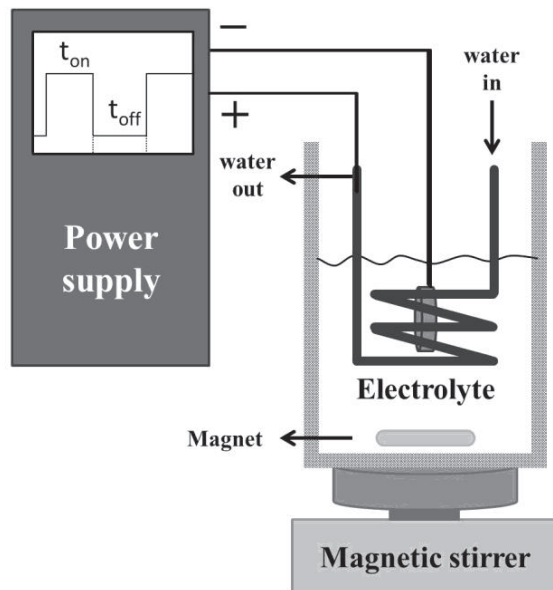
در این پژوهش از آلیاژ NiTi با ترکیب ۵۰/۹ درصد اتمی نیکل به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌ها پس از سنباده‌زنی و پولیش، در حمام اولتراسونیک حاوی استون چربی‌زدایی شدند. جهت تهیه سوسپانسیون فرایند PED-EPD از ترکیب الکترولیت مشخص شده در جدول ۱ استفاده شد. به منظور دستیابی به یک سوسپانسیون بهینه ابتدا سورفکتانت کاتیونی ستریوم برومید به عنوان عامل پراکنده ساز به آب دیونیزه افزوده شده و به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی، هم زده شد. در ادامه نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت به محلول اضافه شده و به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد. پس از پایداری کامل نانوذره در داخل الکترولیت، به ترتیب ترکیبات اوره، تری‌اتانول آمین و نیترات آمونیوم به سوسپانسیون حاصل افزوده شده و هر کدام به مدت زمان ۱۰ دقیقه هم زده شده و در نهایت یک سوسپانسیون پایدار حاوی ترکیبات کربنی و نیتروژنی تهیه شد.

طرحواره سیستم پوشش‌دهی در شکل ۱ نشان داده شده است. فرایند پوشش‌دهی با استفاده از دستگاه پوشش‌دهی پلاسمای الکترولیتی پالس تک قطبی با قابلیت اعمال ولتاژ تا ۶۰۰ ولت و جریان تا ۱۵ آمپر انجام گرفت. زیرلایه به قطب منفی دستگاه متصل شده و در وسط ظرف شفاف پلاستیکی حاوی الکترولیت به عنوان کاتد قرار گرفت. یک لوله ماریچ از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به قطر ۱ سانتیمتر در اطراف نمونه قرار گرفته و نقش آند را ایفا کرد. از طرفی آب خنک توسط شلنگ‌هایی که به دو طرف آن متصل بود درون لوله ماریچ جریان یافته و باعث خنک شدن الکترولیت گردید. جهت پایداری بیشتر سوسپانسیون حین فرایند و توزیع یکنواخت تر نانوذرات در الکترولیت، از یک همزن مغناطیسی در زیر محفظه حاوی الکترولیت استفاده شد. فرایند پوشش‌دهی کامپوزیتی در حالت ولتاژ ثابت تحت ولتاژ ۴۰۰ ولت، فرکانس‌های ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ هرتز، سیکل کاری ۲۰٪، ۴۰ و ۶۰ و به مدت زمان ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه انجام گرفت.

جهت مشخصه یابی ترکیب سطحی پوشش‌های تولیدی و حذف اثرات ناشی از زیرلایه از آزمون پراش پرتو ایکس در حالت لایه نازک (GI-XRD) استفاده شد. بدین منظور از دستگاه PHILIPS-PW1730 با لامپ مسی در ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی آمپر استفاده شد. پرتو با زاویه ۱ درجه به سطح نمونه برخورد کرده و در محدوده ۲۰ تا ۸۰ درجه، بررسی انجام گرفت. جهت بررسی مورفولوژی پوشش‌های کامپوزیتی حاوی نانوذرات HA از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی MIRA3TESCAN-XMU استفاده شد. بر روی تمامی نمونه‌ها قبل از تصویر برداری یک لایه از طلا نشانده شد.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در ترکیب سوسپانسیون فرایند PED-EPD.

نام ماده	ترکیب شیمیایی	غلظت	شرکت سازنده
ستریوم برومید	CTAB	۰/۵ g/l	Sigma-Aldrich
هیدروکسی‌آپاتیت	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	۵ g/l	Sigma-Aldrich
نیترات آمونیوم	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	۲ Wt.%	Merck
تری اتانول آمین	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	۲۰ ml/l	Neutron
اوره	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	۲۰ Wt.%	Titrachem



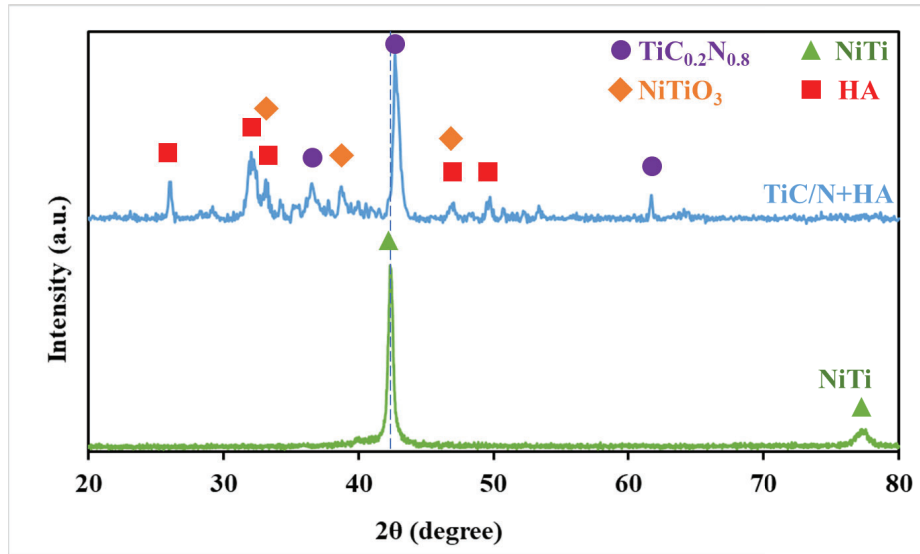
شکل ۱- طرحواره تجهیزات مورد استفاده برای فرایند PED-EPD.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

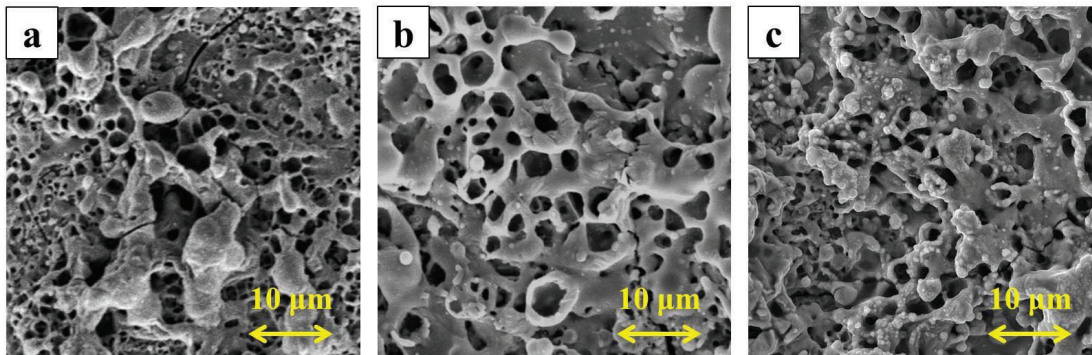
#### ۳-۱ آنالیز فازی پوشش کامپوزیتی

شکل ۲ الگوی GI-XRD زیرلایه و پوشش را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که زیرلایه NiTi اولیه دارای دو پیک مشخص در زوایای ۴۲/۳۶ و ۷۷/۹۸ درجه است که پس از فرایند پوشش‌دهی این پیک‌ها در الگوی GI-XRD پوشش دیده نمی‌شوند. در الگوی نمونه پوشش داده شده پیک‌های متعددی ظاهر شده‌اند که مطابق با کد مرجع JCPDS ۰۱-۰۷۶-۲۴۸۴، پیک‌های ظاهر شده در زوایای ۳۶/۶۵، ۴۲/۵۸ و ۶۱/۷۹ درجه متعلق به دسته صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) از ترکیب سرامیکی  $Ti_{0.2}Ni_{0.8}$  هستند. علاوه بر این ترکیب اکسیدی  $NiTiO_3$  با کد مرجع JCPDS ۰۰-۰۳۳-۰۹۶۰ نیز تشکیل شده است. ترکیبات آلی منبع اصلی کربن و نیتروژن بوده و می‌توانند اتم و یون‌های حاوی کربن و نیتروژن در لایه پلاسمای اطراف نمونه تولید کنند. وجود نیترات آمونیوم نیز در الکترولیت هم به عنوان منبع نیتروژن عمل کرده و تجزیه آن در الکترولیت باعث تولید نیتروژن مورد نیاز برای فرایند پوشش‌دهی می‌شود و هم هدایت الکتریکی لازم برای فرایند پوشش‌دهی را فراهم می‌کند. افزایش هدایت الکتریکی الکترولیت، تحرک و انرژی اتم‌ها و رادیکال‌های آزاد در پاکت پلاسمای را افزایش داده و در اثر میدان الکتریکی حاکم به سمت زیرلایه شتاب گرفته و به سطح آن نفوذ می‌کنند. در نتیجه ترکیب کربونیتريدی به راحتی در سطح تشکیل می‌شود.

علاوه بر این الگوی GI-XRD مربوط به پوشش کامپوزیتی وجود نانوذرات HA در پوشش را اثبات می‌کند. مطابق با کد مرجع JCPDS ۰۱-۰۸۶-۰۷۴۰، پیک‌های ظاهر شده در زوایای ۳۱/۲۵، ۳۳/۱۵، ۴۶/۹۷ و ۴۹/۶۲ درجه مربوط به ساختار هگزاگونال فاز HA هستند. تطابق کامل پیک‌های HA موجود در پوشش کامپوزیتی با پیک‌های HA اولیه، بیانگر عدم تجزیه نانوذرات HA حین فرایند پوشش‌دهی است.



شکل ۲- الگوی GI-XRD زیرلایه و پوشش کامپوزیتی TiC/N+HA.



شکل ۳- تصاویر FE-SEM از سطح پوشش‌های تشکیل شده در چرخه‌های کاری (a) ۶۰٪، (b) ۴۰٪، (c) و ۲۰٪.

### ۲-۳ بررسی تاثیر چرخه کاری

به منظور بررسی تاثیر چرخه کاری بر مورفولوژی و خواص پوشش کامپوزیتی حاصل، فرایند پوشش‌دهی در سه چرخه کاری متفاوت ۲۰٪، ۴۰٪ و ۶۰٪ انجام گرفت. لازم به ذکر است که بقیه شرایط لازم برای پوشش‌دهی مانند ولتاژ (۴۰۰ ولت)، فرکانس (۱۰۰۰ هرتز)، زمان (۱۰ دقیقه) و غلظت نانوذره (۵ گرم بر لیتر)، در هر سه چرخه کاری یکسان انتخاب شدند تا فقط تاثیر چرخه کاری بر پوشش بررسی شود.

در شکل ۳ تصاویر FE-SEM از سطح پوشش‌های تشکیل شده در چرخه‌های کاری مختلف دیده می‌شوند. با افزایش چرخه کاری در فرایند پوشش‌دهی، حفرات و تخلخل‌های بزرگتر همراه با ترک‌های متعدد در سطح نمونه ظاهر شده و تخریب سطحی اتفاق افتاده است. به‌طور کلی مورفولوژی پوشش وابسته به نوع و شدت تخلیه الکتریکی در سطح است. تخلیه الکتریکی شدید در سطح باعث ایجاد کانال‌ها و حفرات عمیق و بزرگ در پوشش شده و عیوب پوشش را افزایش می‌دهد [۱۱]. انرژی و شدت تخلیه‌های الکتریکی وابسته به انرژی هر پالس است. انرژی هر پالس ( $E_p$ ) نیز توسط رابطه (۱) تعیین می‌شود [۱۲]:

$$E_p = \int_0^{t_{on}} U_p \cdot I_p \cdot dt \quad \text{رابطه (۱)}$$

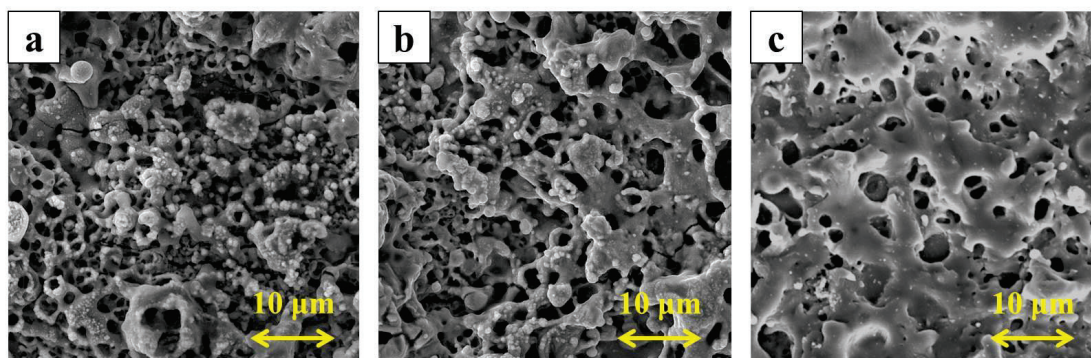
در رابطه فوق،  $U_p$  ولتاژ پالس،  $I_p$  شدت جریان پالس،  $t_{on}$  مدت زمان اعمال پالس است. طبق رابطه (۱) افزایش ولتاژ، جریان و زمان اعمال پالس باعث افزایش انرژی هر پالس شده و در نتیجه شدت و انرژی تخلیه الکتریکی در سطح را افزایش می‌دهد. چرخه کاری (D) در یک فرایند پوشش‌دهی پالسی تک‌قطبی از رابطه (۲) محاسبه می‌شود [۱۳]:

$$D = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

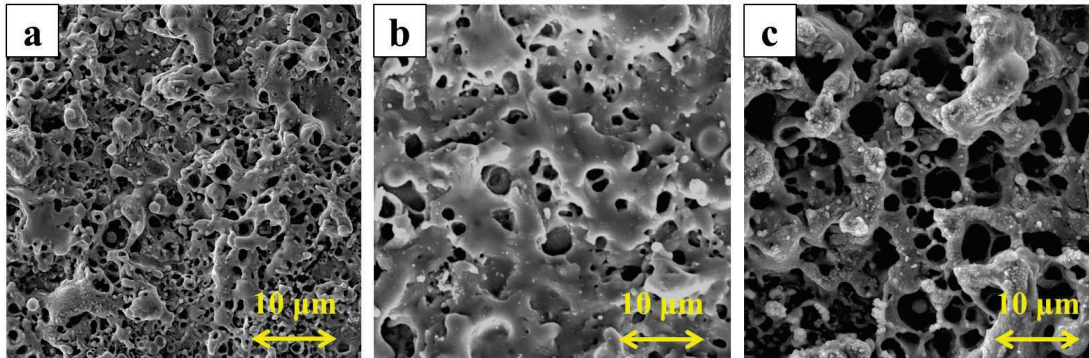
که در آن  $t_{on}$  زمان اعمال جریان و  $t_{off}$  زمان قطع جریان الکتریکی است. در حقیقت چرخه کاری، نسبت زمانی است که هر پالس در مقایسه با زمان کل پالس، روشن بوده و افزایش چرخه کاری به معنای افزایش زمان اعمال جریان در طول هر پالس است. بنابراین در چرخه‌های کاری بالاتر، تخلیه‌های الکتریکی با شدت و انرژی بیشتری انجام گرفته و حفرات و تخلخل‌های بزرگتری در سطح ایجاد کرده و عیوب سطحی افزایش خواهد یافت. نتیجه تحقیقات مختلف در این زمینه نیز تاثیر منفی افزایش چرخه کاری بر مورفولوژی و خواص پوشش را تایید می‌کنند [۱۳]. بنابراین از بین مقادیر انتخابی، چرخه کاری برابر با ۲۰٪ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شده و بقیه فرایندهای پوشش‌دهی در این چرخه کاری انجام گرفت.

### ۳-۳ بررسی تاثیر فرکانس

شکل ۴ تصاویر FE-SEM از سطح پوشش‌های تشکیل شده در فرکانس‌های مختلف تحت شرایط یکسان ولتاژ (۴۰۰ ولت)، چرخه کاری (۲۰٪)، زمان (۱۰ دقیقه) و غلظت نانوذره (۵ گرم بر لیتر)، را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش فرکانس طی فرایند پوشش‌دهی، اندازه حفرات کاهش پیدا کرده و مورفولوژی متراکم‌تر و هموارتری حاصل شده است. با افزایش فرکانس، در واقع تعداد پالس‌های جریان در واحد زمان افزایش یافته و یا این‌که عرض هر پالس کاهش می‌یابد. اگر عرض پالس زیاد باشد (فرکانس کم)، در واقع مدت زمان اعمال جریان و تخلیه الکتریکی زیاد بوده و انرژی تخلیه الکتریکی و دمای سطح افزایش خواهد یافت. با قطع جریان و تماس سطح داغ با الکترولیت نسبتاً خنک، اثرات کوئنچ سطحی بیشتر شده و ترک‌ها و عیوب سطحی افزایش خواهد یافت. ولی در عرض پالس کم (فرکانس بالا)، زمان اعمال جریان کاهش یافته و در اثر قطع و وصل سریع‌تر جریان، افزایش دمای سطح کمتر شده و سطح در تماس با الکترولیت سرد، کمتر دچار شوک حرارتی شده و مورفولوژی هموارتر با عیوب کمتر حاصل خواهد شد [۱۴]. با توجه به مطالب ذکر شده، از بین مقادیر انتخابی برای فرکانس، مقدار ۵۰۰۰ هرتز به عنوان مقدار مناسب انتخاب شده و بقیه فرایندهای پوشش‌دهی در این فرکانس انجام گرفت.



شکل ۴- تصاویر FE-SEM از سطح پوشش‌های تشکیل شده در فرکانس‌های (a) ۵۰۰ Hz، (b) ۱۰۰۰ Hz و (c) ۵۰۰۰ Hz.



شکل ۵- تصاویر FE-SEM از سطح پوشش‌های تشکیل شده در زمان‌های (a) ۵ min، (b) ۱۰ min و (c) ۱۵ min.

### ۳-۴ بررسی تاثیر زمان

شکل ۵ تصاویر FE-SEM از سطح پوشش‌های تشکیل شده در زمان‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه تحت شرایط یکسان ولتاژ (۴۰۰ ولت)، چرخه کاری (۲۰٪)، فرکانس (۵۰۰۰ هرتز) و غلظت نانوذره (۵ گرم بر لیتر)، را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است با افزایش زمان پوشش‌دهی، تعداد حفرات کاهش یافته و اندازه آن‌ها بزرگ‌تر شده است. در ابتدای فرایند پوشش‌دهی و در مدت ۱۰ دقیقه، چگالی تخلیه‌ها زیاد و اندازه آن‌ها کوچک بوده و با افزایش زمان فرایند، تعداد تخلیه‌های الکتریکی کاهش یافته ولی انرژی و شدت آن‌ها افزایش می‌یابد. در نتیجه حفرات و تخلخل‌هایی بزرگ همراه با ترک، در سطح ایجاد خواهند شد.

### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق پوشش کامپوزیتی TiC/N+HA به روش کربونیتريداسیون پلاسمای الکترولیتی بر روی آلیاژ NiTi اعمال شد. از آنجاییکه در روش پوشش‌دهی پلاسمایی مورفولوژی و خواص پوشش مستقیماً به انرژی تخلیه الکتریکی در سطح بستگی دارد، به منظور بهبود مورفولوژی پوشش و کاهش حفرات سطحی اثر پارامترهای پوشش‌دهی مانند چرخه کاری، فرکانس و زمان بر ریزساختار پوشش بررسی شد. نتایج بدست آمده عبارتند از:

- ۱- آنالیز فازی پوشش توسط GI-XRD نشان داد که ترکیب کربونیتريدی و اکسیدی در سطح آلیاژ NiTi تشکیل شده است.
- ۲- نانوذرات HA بدون تجزیه شدن و تشکیل ترکیبات جدید، مستقیماً در پوشش حضور داشت.
- ۳- تصاویر FE-SEM از سطح پوشش‌ها نشان دادند که افزایش چرخه کاری با افزایش انرژی هر پالس، باعث تخریب سطحی و افزایش اندازه حفرات در سطح شده است. بنابراین، از بین مقادیر مختلف چرخه‌های کاری اعمالی در این تحقیق (۲۰٪، ۴۰٪ و ۶۰٪)، مقدار چرخه کاری ۲۰٪ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.
- ۴- بررسی تصاویر FE-SEM از سطح نمونه‌های پوشش داده شده در فرکانس‌های ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ هرتز نشان دادند که، افزایش فرکانس پوشش‌دهی به دلیل قطع و وصل سریع جریان اعمالی باعث کاهش انرژی تخلیه الکتریکی شده و فرکانس ۵۰۰۰ هرتز به عنوان فرکانس بهینه انتخاب شد.



۵- مطابق با تصاویر FE-SEM از سطح نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه می‌توان نتیجه گرفت که افزایش زمان پوشش‌دهی باعث تخریب سطح شده و از طرفی پوشش مورد نظر در زمان‌های کم ضخامت بسیار کمی دارد. در نتیجه مدت زمان ۱۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

## ۵- مراجع

- [1] W. Chan, K. Gulati, O. A. Peters, “Advancing Nitinol: From heat treatment to surface functionalization for nickel–titanium (NiTi) instruments in endodontics”, *Bioactive Materials*, 2023, 22, 91-111.
- [2] M. Maroof, R. Sujithra, R. P. Tewari, “Superelastic and shape memory equi-atomic nickel-titanium (Ni-Ti) alloy in dentistry: A systematic review”, *Materials Today Communications*, 2022, 33, 104352.
- [3] J. Zhu, Q. Zeng, T. Fu, “An updated review on TiNi alloy for biomedical applications”, *Corrosion Reviews*, 2019, 6, 37.
- [4] X. Li, Y. Yang, H. Shen, M. Zhou, B. Huang, L. Cui, Sh. Hao, “Research progress on surface modification and coating technologies of biomedical NiTi alloys”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2025, 249, 114496.
- [5] T. Bakalova, L. Svobodová, A. Coufalová, N. Petkov, P. Kejzlar, P. Louda, L. Voleský, “Biocompatibility of Surfaces of TiCN Thin Films”, *Defect and Diffusion Forum*, 2016, 368, 64-68.
- [6] S. Jin, Y. Zhang, Q. Wang, D. Zhang, S. Zhang, “Influence of TiN coating on the biocompatibility of medical NiTi alloy”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 101, 343–349.
- [7] J. Wu, Y. Zhang, R. Liu, B. Wang, M. Hua, W. Xue, “Anti-corrosion layer prepared by plasma electrolytic carbonitriding on pure aluminum”, *Applied Surface Science*, 2015, 347, 673–678.
- [8] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, “Plasma electrolysis for surface engineering”, *Surface and Coating Technology*, 1999, 122, 73-93.
- [9] X. Lu, M. Mohedano, C. Blawert, E. Matykina, R. Arrabal, K. U. Kainer, M. L. Zheludkevich, “Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review”, *Surface and Coatings Technology*, 2016, 307, 1165–1182.
- [10] B. Leon, J.A. Jansen, “Thin calcium phosphate coatings for medical implant”, New York, Springer Science & Business Media, 2009.
- [11] L. Chitsaz-Khoyi, J. Khalil-Allafi, M. Etminanfar, “Corrosion behaviour of TiC/N coating prepared by plasma electrolytic saturation on NiTi”, *Surface Engineering*, 2021, 37, 197-205.
- [12] B.L. Jiang, Y.M. Wang, “Plasma Electrolytic Oxidation Treatment of Aluminum and Titanium Alloys, Surface engineering of light alloys”, Woodhead Publishing, 2010, 110–153.
- [13] V. Dehnavi, B. L. Luan, D. W. Shoesmith, X. Y. Liu, S. Rohani, “Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior”, *Surface & Coatings Technology*, 2013, 226, 100-107.
- [14] J. Martin, A. Melhem, I. Shchedrina, “Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium”, *Surface and Coating Technology*, 2013, 221, 70–76.

## مروری بر پدیده گرفتگی نازل حین ریخته‌گری پیوسته و روش‌های جلوگیری از آن

هادی محمودی<sup>۱</sup>

1- دانش آموخته مقطع دکتری رشته مهندسی مواد دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، رئیس واحد مهندسی ذوب مجتمع صنعتی اسفراین

### چکیده

گرفتگی نازل<sup>۱</sup> بر رفتار جریان مذاب فولاد، انتقال ناخالصی‌ها و کیفیت محصول نهایی اثرگذار است. مهم‌ترین فاکتورهای موثر بر این پدیده شامل دمای ریخته‌گری، سطح تمیزی مذاب و پارامترهای طراحی می‌باشند. در بین تمامی گریدهای فولادی، فولادهای کم‌کربن به دلیل وجود اکسیژن محلول و نقطه ذوب بالاتر، حساسیت بیشتری به بروز این مشکل دارند. روش‌های اصلی مقابله با این پدیده در ریخته‌گری شامل بهبود سطح تمیزی فولاد، افزایش کسر حجمی ناخالصی‌های مذاب، کنترل جریان مذاب در نازل (سرعت ریخته‌گری)، انتخاب دمای مناسب ریخته‌گری بر اساس نوع آلیاژ و انتخاب مواد مناسب برای نازل می‌باشند. در بین تمامی روش‌های ذکر شده، تغییر مورفولوژی ناخالصی‌ها به ویژه ناخالصی‌های آلومینایی از حالت خالص به ناخالصی‌های ترکیبی با نقطه ذوب پایین‌تر از دمای فولادسازی مانند  $C_{12}A_7$  ( $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ )، نقش بسیار موثری در کاهش موارد گرفتگی نازل ایفا می‌نماید. روش ریخته‌گری پیوسته با توجه به بازدهی بالای تولید در کنار زمان و هزینه کمتر تولید، به عنوان یکی از شناخته شده‌ترین روش‌های تولید شمش فولاد به شمار می‌رود. در این روش، مذاب فولاد آماده شده در پاتیل از طریق شروود<sup>۲</sup>، وارد تاندیش شده و از تاندیش از طریق نازل به درون قالب ریخته‌گری می‌شود. کنترل جریان مذاب از پاتیل به تاندیش توسط اسلاید گیت<sup>۳</sup> و از تاندیش به قالب یا به وسیله اسلاید گیت<sup>۴</sup> و یا استوپر راد<sup>۴</sup> انجام می‌شود. بنابراین گرفتگی نازل در سه مرحله نازل پاتیل، شروود و نازل تاندیش محتمل است. در بین سه مورد ذکر شده طبق آمار، بیشترین موارد مربوط به این مشکل در مرحله ریخته‌گری از تاندیش به قالب گزارش شده‌اند. در این مقاله عوامل موثر بر بروز این مشکل و روش‌های کاهش آن بررسی خواهد شد.

کلمات کلیدی: گرفتگی نازل، فولاد تمیز، ریخته‌گری پیوسته، تاندیش

1. Nozzle Clogging

2. Ladle Shroud

3. Slide Gate

4. Stopper Rod



شکل ۱- تصویر کاهش قطر نازل در اثر گرفتگی آن.

مراجع

- 1) B. Harcsik, P. Tardy and G. Karoly: *Metall. Res. Technol.*, **109** (2012), 177. <https://doi.org/10.1051/metal/2012046>
  - 2) H. Bai and B. G. Thomas: *Metall. Mater. Trans. B*, **32** (2001), 707. <https://doi.org/10.1007/s11663-001-0125-4>
  - 3) S.-M. Cho, S.-H. Kim, R. Chaudhary, B. G. Thomas, H.-J. Shin, W.-R. Choi and S.-K. Kim: Proceedings of AISTech 2011, Iron and Steel Society, Indianapolis, Indiana, (2011), 1.
  - 4) L. Zhang, Y. Wang and X. Zuo: *Metall. Mater. Trans. B*, **39** (2008), 534. <https://doi.org/10.1007/s11663-008-9154-6>
- Fig. 18.** A proposed mechanism of the inhibiting effect of ECP on nozzle clogging.168) (Online version in color.)
- 5) P. S. Srinivas, D. K. Mishra, R. Gupta, J. M. Korath and A. K. Jana: *Can. Metall. Q.*, **58** (2019), 308. <https://doi.org/10.1080/00084433.2018.1560662>
  - 6) C. Hua, M. Wang, D. Senk, H. Wang, Q. Zhang, J. Zhi and Y. Bao: *Metals*, **11** (2021), 662. <https://doi.org/10.3390/met11040662>
  - 7) C. Hua, M. Wang and Y. Bao: *Metall. Mater. Trans. B*, **51** (2020), 2871. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01996-5>
  - 8) P. S. Srinivas, A. Singh, J. M. Korath and A. K. Jana: *Ironmak. Steelmak.*, **44** (2017), 473. <https://doi.org/10.1080/03019233.2016.1215948>
  - 9) B. Li, H. Lu, Z. Shen, X. Sun, Y. Zhong, Z. Ren and Z. Lei: *ISIJ Int.*, **59** (2019), 2264. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-866>

تهیه نانوکامپوزیت در جای  $Fe_2O_3/MWCNT$  به روش هیدرولیز هموزن و بررسی

## خواص آن

مریم افهم، محمدرضا توحیدی فر<sup>۲</sup>

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

۲- دانشیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

[afham.maryam@gmail.com](mailto:afham.maryam@gmail.com)

## چکیده

در پژوهش حاضر، نانوکامپوزیت‌های  $Fe_2O_3/MWCNT$  و  $NiO+Fe_2O_3/MWCNT$  به روش هیدرولیز هموزن با هدف بهبود خواص مغناطیسی و ساختاری سنتز شدند. در این راستا، نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWCNT) به عنوان بستر و از پیش‌ماده‌های سولفات آهن (III)، سولفات نیکل (II) و اوره استفاده شد. فرآیند سنتز شامل مراحل فراصوت‌دهی، هم‌زدن مکانیکی، خشک کردن و در نهایت، کلسیناسیون در کوره تیوبی تحت اتمسفر نیتروژن بود. به منظور دستیابی به شرایط بهینه، تاثیر دمای کلسیناسیون بررسی و دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید. خصوصیات ساختاری، ترکیبی و مغناطیسی نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) و مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه حاوی ۶ درصد وزنی NiO، بهینه‌ترین رفتار مغناطیسی و یکنواختی ساختاری را از خود نشان می‌دهد. این بهبود به اثر هم‌افزایی فازها و توزیع یکنواخت آن‌ها بر بستر نانولوله‌های کربنی نسبت داده می‌شود.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، هیدرولیز هموزن، اکسید آهن، نانولوله کربنی

## ۱- مقدمه

نانوذرات اکسید آهن، به‌ویژه هماتیت، به دلیل خواص مغناطیسی، پایداری بالا و هزینه پایین، کاربردهای گسترده‌ای دارند. با این حال، این نانوذرات تمایل شدیدی به تجمع دارند که کارایی آن‌ها را محدود می‌سازد. از سوی دیگر، نانولوله‌های کربنی چندجداره به دلیل مساحت سطح ویژه بالا و پایداری مکانیکی، به عنوان بسترهای ایده‌آل برای پشتیبانی نانوذرات اکسیدی مطرح هستند. اما MWCNTs نیز به دلیل نیروهای واندروالسی تمایل به کلوخه‌ای شدن دارند [۱، ۲].

در دو دهه گذشته، ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی (CNTs) با ترکیب نانوذرات اکسیدهای فلزی مانند اکسید آهن و اکسید روی بهبود یافته‌اند. در حقیقت کامپوزیت‌های نانولوله‌های کربنی با نانوذرات اکسید آهن مواد امیدوارکننده‌ای با کارایی بالا در حوزه‌های مختلف به‌ویژه برای استفاده در تبدیل و ذخیره‌سازی انرژی هستند. نانولوله‌های کربنی، ساختاری شبه تار عنکبوتی با چند حفره بین بسته‌های نانولوله‌ها دارند. اکسیدهای فلزی با پشتیبانی از نانولوله‌های کربنی، به‌ویژه اکسید آهن با اندازه ذرات بسیار کوچک فضاهای خالی نانولوله‌های کربنی را پر کرده و فعالیت‌های بالایی را برای کاربردهای انرژی در امتداد نانو

لوله‌های کربنی نشان می‌دهند. هر ماده‌ای که ابعاد آن در محدوده نانومتری قرار داشته باشد، تمایل به توده‌ای شدن دارد. با توجه به این مسئله ادغام با اکسید آهن باعث کاهش تجمع نانولوله‌های کربنی می‌شود. در نتیجه، می‌توان بهبود قابل توجهی از ترکیب نانولوله‌های کربنی با اکسید آهن انتظار داشت. همچنین کامپوزیت می‌تواند ویژگی‌های اضافی و کاربردی را ارائه دهد که یک زمینه تحقیقاتی امیدوارکننده است [۳].

ترکیب اکسیدهای فلزی با MWCNTs در قالب نانوکامپوزیت، راهکاری مؤثر برای غلبه بر این محدودیت‌ها است. در میان روش‌های مختلف سنتز، روش هیدرولیز هموزن (هم‌رسوبی) به دلیل سادگی، هزینه پایین و قابلیت کنترل بالا، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این روش، استفاده از اوره به عنوان عامل رسوب‌دهنده، به دلیل تجزیه آرام و آزادسازی یکنواخت یون‌های هیدروکسید، منجر به هسته‌زایی و رشد همگن نانوذرات بر سطح بستر می‌شود [۴، ۵].

یکی از رایج‌ترین روش‌های درجا، روش هم‌رسوبی مبتنی بر هیدرولیز هم‌زمان ترکیبات فلزی در محیط آبی است که اغلب در حضور عامل پایدارکننده مانند سورفکتانت، پلیمر یا نانوساختار زمینه‌ای مانند نانولوله‌های کربنی انجام می‌شود. این فرآیند شامل واکنش یون‌های فلزی با باز جهت تشکیل هیدروکسید فلزی است که در ادامه، طی فرآیند گرمایش یا کلسیناسیون به اکسید فلزی تبدیل می‌شود. در سنتز درجا، نانوذرات یا فاز جدید در حضور یک زمینه یا (مانند کربن، گرافن، نانولوله کربنی یا پلیمرها) تشکیل می‌شوند. حضور هم‌زمان باعث می‌شود نانوذرات بر سطح یا در ساختار زمینه بارگذاری شده و توزیع یکنواخت‌تری داشته باشند. همچنین به دلیل تماس مستقیم و پیوندهای فیزیکی/شیمیایی قوی، ویژگی‌های نهایی کامپوزیت بهبود قابل توجهی می‌یابد. در مجموع، روش سنتز درجا با استفاده از هم‌رسوبی یا هیدرولیز-هموزن، به دلیل سادگی، کارایی بالا و قابلیت کنترل دقیق بر ویژگی‌های نهایی مواد، یکی از روش‌های برجسته در تولید نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها برای کاربردهای مختلف صنعتی و زیست‌محیطی است [۴-۷].

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$  و  $\text{NiO}+\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$  با استفاده از روش هیدرولیز هموزن به صورت درجا (in-situ) سنتز شدند. هدف اصلی، رفع مشکل تجمع ذرات، بهینه‌سازی دمای کلسیناسیون و بررسی تأثیر افزودن اکسید نیکل (NiO) بر خواص ساختاری و مغناطیسی نانوکامپوزیت نهایی بود.

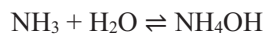
## ۲- روش پژوهش

از سولفات آهن و سولفات نیکل (II) ۶ آبه، نانولوله کربنی، اوره، آب مقطر به عنوان مواد شیمیایی اولیه استفاده شد که به ترتیب از شرکت‌های Merck KGaA، پیشگامان نانومواد ایران، شرکت شیمی دارویی نوترون و حیان خریداری شد. به منظور انجام فرآیند سنتز نانوکامپوزیت‌های  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$  و  $\text{NiO}+\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$  از تجهیزات و دستگاه‌های پیشرفته اولتراسونیک، همزن مغناطیسی، آون خشک‌کننده، کوره معمولی، کوره تیوبی تحت جریان گاز نیتروژن، سیستم فیلتراسیون، ابزارهای دقت بالا مانند ترازوی دیجیتالی، ترمومتر دیجیتالی و تجهیزات جانبی آزمایشگاهی استفاده شد. تجهیزات مذکور جهت اجرای مراحل مختلف سنتز، شامل پراکندگی، واکنش شیمیایی، خشک کردن و عملیات حرارتی استفاده شده‌اند.



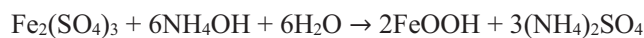
در شکل ۱ فرآیند سنتز به روش هیدرولیز هموژن و به صورت درجا انجام شد. ابتدا، مقادیر مشخصی از MWCNT در آب مقطر توسط دستگاه اولتراسونیک به مدت ۴۴ دقیقه پراکنده شد. سپس مقادیر محاسبه شده از پیش‌ماده‌های فلزی (سولفات آهن و سولفات نیکل) و اوره به محلول اضافه گردید. محلول حاصل ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط و سپس به مدت ۶/۵ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. رسوب حاصل پس از فیلتراسیون و شستشو، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک گردید. در مرحله اول، برای یافتن دمای بهینه، نمونه‌های Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNT در دماهای مختلف (۳۵۰، ۵۰۰، ۶۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) در کوره تیوبی تحت اتمسفر نیتروژن کلسینه شدند. واکنش‌های شیمیایی سنتز نانوکامپوزیت‌های Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNT به شرح زیر می‌باشد [۸].

مرحله ۱: هیدرولیز اوره

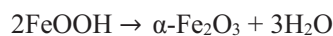


مرحله ۲: رسوب‌گیری هیدروکسید آهن (III)

یون‌های آهن (Fe<sup>3+</sup>) حاصل از انحلال سولفات آهن با یون‌های هیدروکسید (OH<sup>-</sup>) که به آرامی تولید شده‌اند واکنش داده و رسوب نامحلول هیدروکسید آهن (III) را به طور مستقیم روی سطح نانولوله‌های کربنی تشکیل می‌دهند. واکنش کلی این مرحله به صورت زیر است:



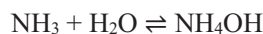
مرحله ۳: کلسیناسیون و تشکیل هماتیت

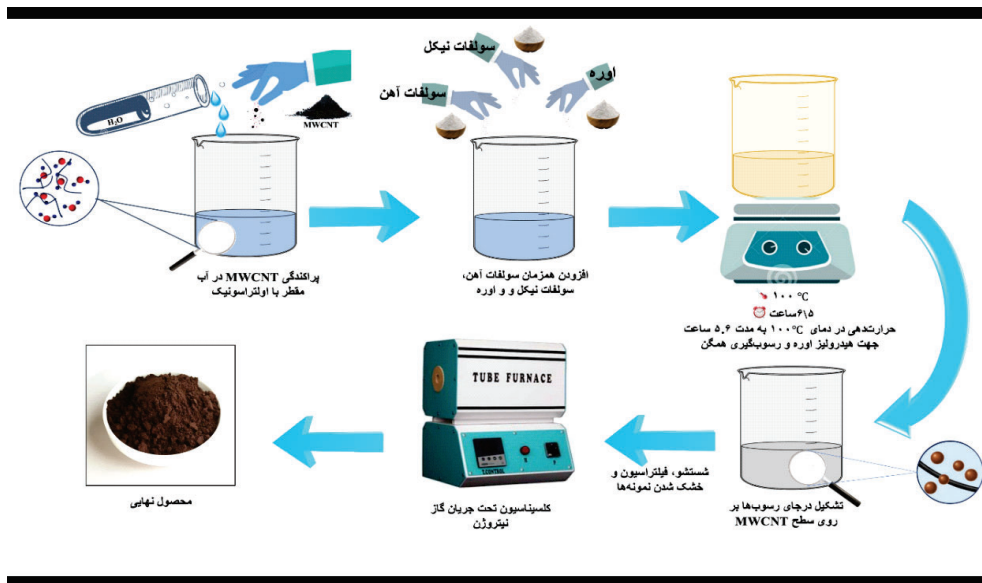


در مرحله دوم، نمونه‌های NiO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNT با درصد‌های وزنی مختلف، در دمای بهینه (۶۵۰ درجه سانتی‌گراد) کلسینه شدند.

واکنش‌های شیمیایی سنتز نانوکامپوزیت‌های NiO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNT به شرح زیر می‌باشد. در عین حال که واکنش‌های مربوط به هیدرولیز اوره و رسوب‌گیری هیدروکسید آهن اتفاق می‌افتد، واکنش هم‌رسوبی هیدروکسیدهای آهن و نیکل نیز رخ می‌دهد [۸].

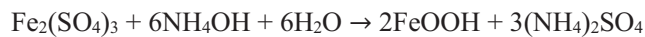
مرحله ۱: هیدرولیز اوره



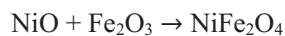
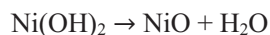
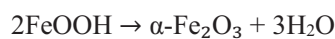


شکل ۱: شماتیکی از مراحل سنتز نانوکامپوزیت NiO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNT.

مرحله ۲: هم‌رسوبی هیدروکسیدهای آهن و نیکل



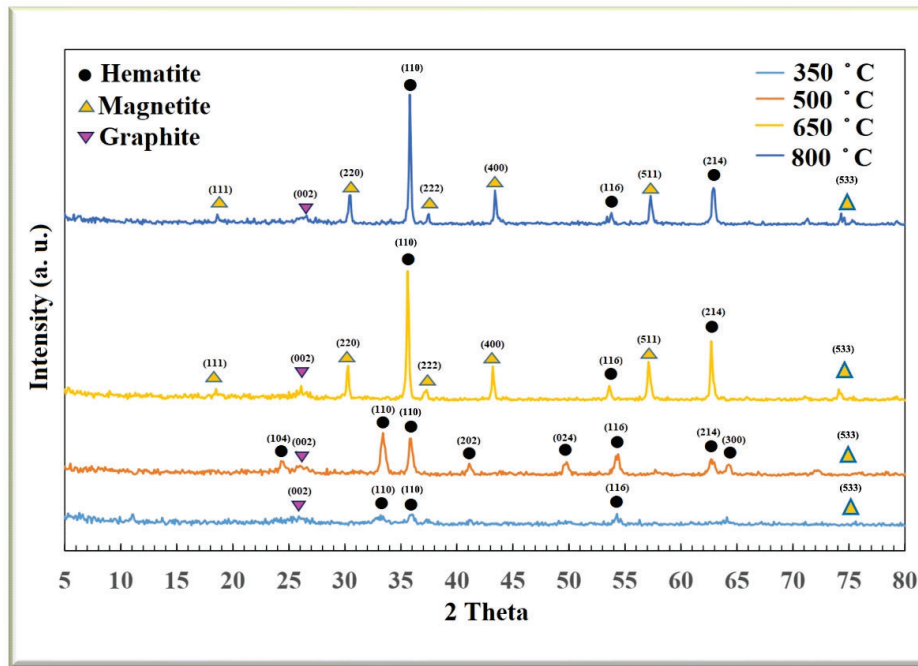
مرحله ۳: کلسیناسیون و تشکیل اکسیدهای نهایی



ساختار فازی نمونه‌ها با پراش پرتو ایکس (XRD، مدل Bruker) بررسی شد. مورفولوژی سطح توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، مدل VEGA3-TESCAN) مطالعه گردید. گروه‌های عاملی با طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR، مدل Thermo Scientific) شناسایی شدند. خواص مغناطیسی نیز با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM، مدل VSM+FORC) اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

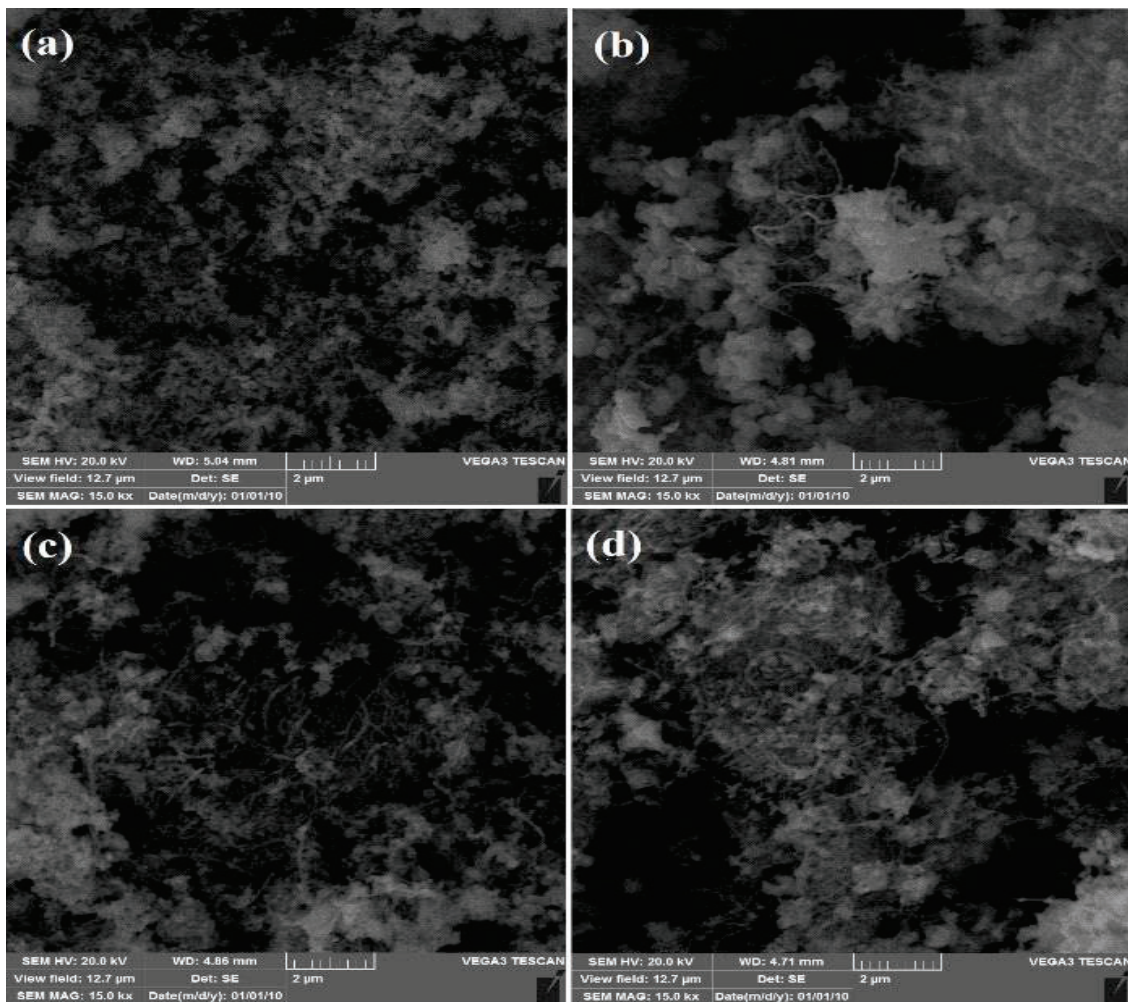
الگوهای XRD برای نمونه  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$  در دماهای مختلف کلسیناسیون بررسی شد که در شکل ۲ ارائه شده است. نتایج نشان داد که در دمای  $350^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، بلورینگی کامل نیست. با افزایش دما به  $650^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، پیک‌های مربوط به فاز هماتیت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) به شدیدترین حالت خود رسیدند. همزمان، پیک شاخص گرافیت (MWCNT) نیز پایداری ساختاری خود را حفظ کرد. اما در دمای  $800^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، شدت پیک گرافیت کاهش یافت که نشان‌دهنده آسیب ساختاری به نانولوله‌ها است. بنابراین، دمای  $650^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه کلسیناسیون انتخاب شد. آنالیز نمونه‌های حاوی NiO (کلسینه شده در  $650^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد) نشان داد که علاوه بر فاز هماتیت و گرافیت، فاز فریت نیکل ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) نیز تشکیل شده است.



شکل ۲: الگوهای پراش پرتو X نانوکامپوزیت  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$  با 10% MWCNT و 90%  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  تحت عملیات حرارتی در اتمسفر نیتروژن در دماهای  $350^\circ\text{C}$ ،  $500^\circ\text{C}$ ،  $650^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$ . منحنی‌ها به ترتیب: آبی روشن  $350^\circ\text{C}$ ، نارنجی  $500^\circ\text{C}$ ، زرد  $650^\circ\text{C}$  و آبی تیره  $800^\circ\text{C}$ .

تصاویر SEM تأیید کرد که روش سنتز درجا به طور مؤثری از تجمع و کلوخه‌ای شدن نانولوله‌های کربنی جلوگیری کرده و نانوذرات اکسیدی به صورت همگن بر بستر MWCNT توزیع شده‌اند. مقایسه نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف NiO نشان داد که نمونه حاوی ۶٪ NiO بهترین یکنواختی مورفولوژی و همگن‌ترین توزیع ذرات را دارا است.

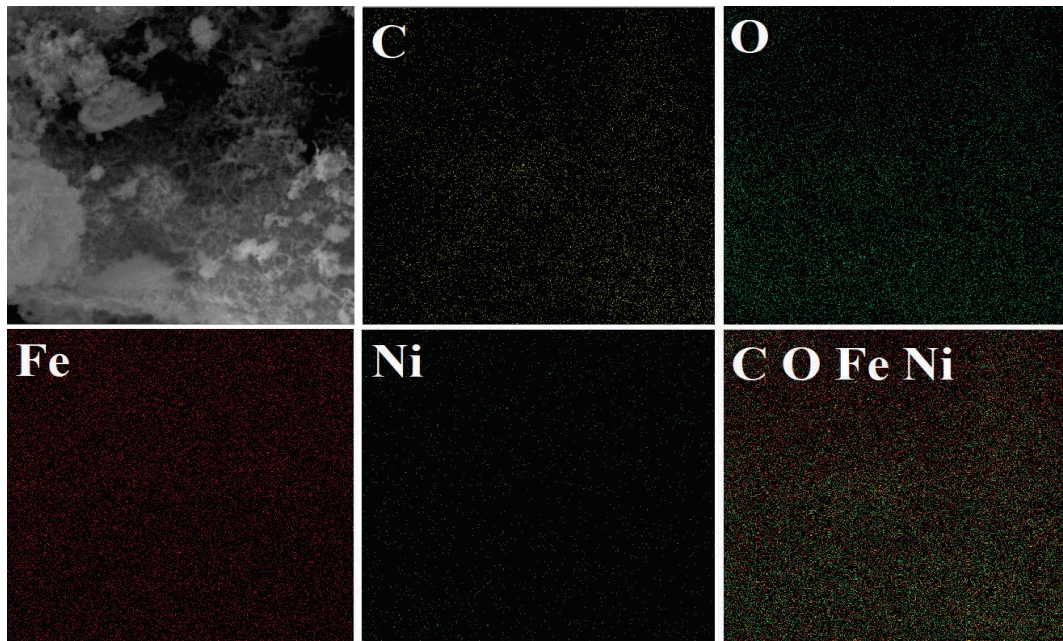
در شکل ۳ بررسی تصاویر SEM نانوکامپوزیت‌های (NiO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNT) حاوی ۶٪ NiO نشان داد که درصد نانولوله‌های کربنی (MWCNT) تأثیر زیادی بر مورفولوژی دارد. در درصدهای پایین ۲ و ۵ درصد وزنی از MWCNT و ذرات Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تمایل به تجمع و توزیع غیریکنواخت داشتند. در درصدهای بالا ۸ و ۱۰ درصد وزنی از MWCNT پراکندگی ذرات یکنواخت‌تر شد و پیوستگی بهتری بین فازها ایجاد گردید. این پراکندگی بهتر در درصدهای بالا، به تشکیل شبکه‌ای متراکم و پایدار کمک کرده و خواص مکانیکی و الکتریکی را بهبود می‌بخشد. همچنین، حضور NiO از رشد زیاد ذرات جلوگیری کرده و برهم‌کنش بین اکسیدها و نانولوله‌ها را تقویت کرده است.



شکل ۳: تصاویر SEM نانوکامپوزیت NiO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNT با مقدار ثابت ۶٪ NiO و به ترتیب a-d با مقادیر مختلف ۰.۹۲٪، ۰.۸۹٪، ۰.۸۶٪ و ۰.۸۴٪ از α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و ۲٪، ۵٪، ۸٪ و ۱۰٪ MWCNT تحت عملیات حرارتی در ۶۵۰°C و اتمسفر نیتروژن.

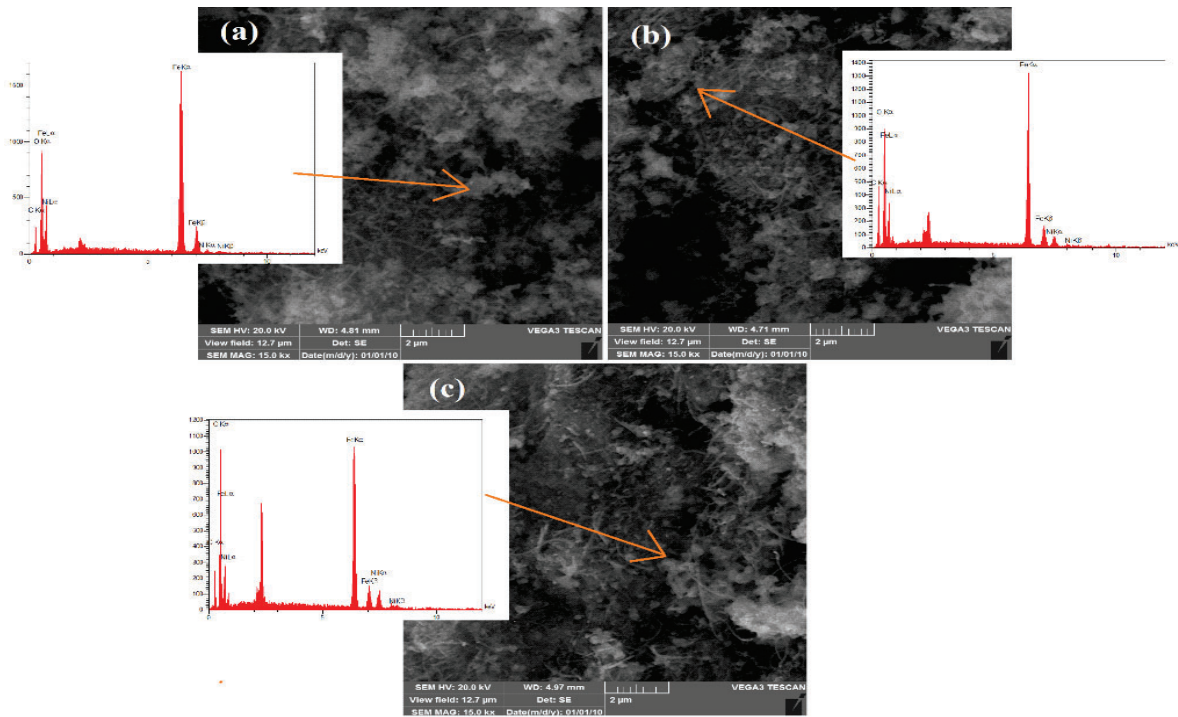
تصاویر نقشه‌برداری عنصری نانوکامپوزیت NiO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNT با مقادیر ۰.۸۴٪ α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، ۱۰٪ MWCNT و ۶٪ NiO ، که در شکل ۴ قابل مشاهده است، علاوه بر عناصر کربن، اکسیژن و آهن، حضور نیکل را نیز به وضوح نشان می‌دهد.

دهد. پراکندگی یکنواخت Ni در کنار Fe و O بیانگر قرارگیری مناسب فاز NiO در ساختار است. این توزیع مناسب می‌تواند به بهبود ویژگی‌های الکترونی و مغناطیسی نانوکامپوزیت منجر شود. به طور کلی، افزودن NiO موجب همگنی بیشتر ترکیب و پایداری بالاتر ساختار می‌گردد.



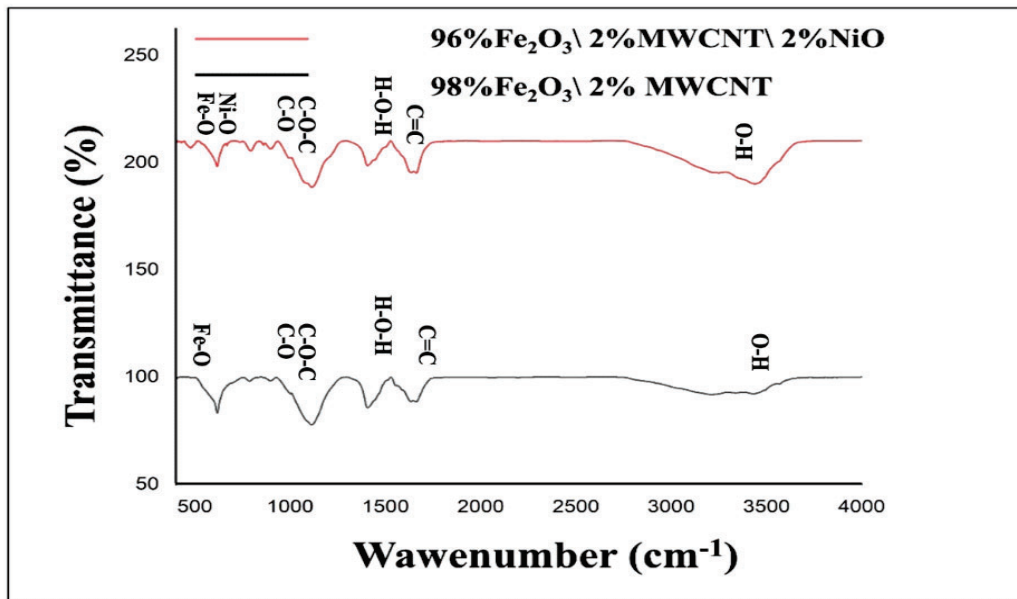
شکل ۴: تصاویر نقشه‌برداری عنصری نانوکامپوزیت NiO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNT با مقدار ۸۴٪ از α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، ۱۰٪ MWCNT و ۶٪ NiO تحت عملیات حرارتی در ۶۵۰°C و اتمسفر نیتروژن.

در شکل ۵ تصاویر SEM نانوکامپوزیت‌های NiO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNT با مقدار ثابت MWCNT ۱۰٪ و مقادیر مختلف ۲٪، ۶٪ و ۱۰٪ از NiO پس از عملیات حرارتی در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد و تحت اتمسفر نیتروژن قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهد که تغییر مقدار NiO تاثیر مستقیم بر مورفولوژی و توزیع فازی نانوکامپوزیت دارد. در نمونه حاوی NiO ۲٪، تجمع نسبی ذرات α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مشاهده می‌شود و پوشش یکنواختی بر روی سطح نانولوله‌ها ایجاد نشده است. با افزایش مقدار NiO به ۶٪، ذرات پراکندگی بهتری روی سطح MWCNT پیدا کرده و شبکه‌ای همگن‌تر تشکیل می‌دهند. این امر بیانگر نقش NiO در بهبود اتصال بین فاز اکسیدی و نانولوله‌های کربنی است. در نمونه حاوی NiO ۱۰٪، هرچند توزیع ذرات یکنواخت باقی مانده است، اما افزایش بیش از حد NiO منجر به رشد اندازه ذرات و ایجاد نواحی متراکم‌تر می‌شود که می‌تواند بخشی از سطح فعال نانولوله‌ها را مسدود نماید. در مجموع، به نظر می‌رسد درصد بهینه NiO برای دستیابی به پراکندگی یکنواخت و مورفولوژی مطلوب، حدود ۶٪ است.



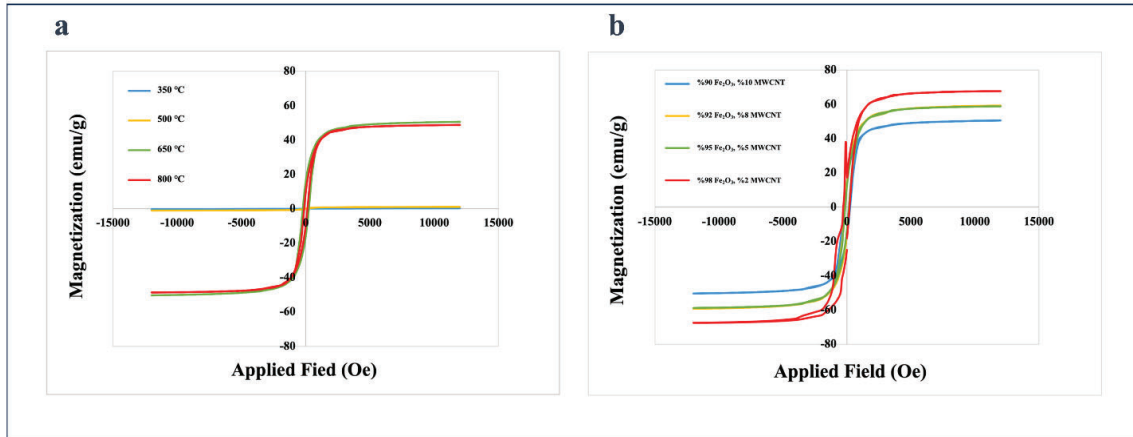
شکل ۵: تصاویر SEM نانوکامپوزیت  $\text{NiO}+\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$  با مقدار ثابت ۱۰٪  $\text{MWCNT}$  و به ترتیب a-c مقادیر مختلف ۲٪  $\text{NiO}$ .

در شکل ۶ نتایج FT-IR حضور فاز هماتیت را از طریق باندهای کششی قوی Fe-O در نواحی  $560-580 \text{ cm}^{-1}$  و  $450-480 \text{ cm}^{-1}$  تأیید کرد. در نمونه‌های حاوی NiO، مشاهده شد که این پیک‌ها پهن‌تر شده و یک شانه (shoulder) در حوالی  $480 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. این پدیده به دلیل هم‌پوشانی ارتعاشات پیوند Ni-O و برهم‌کنش‌های Fe-O-Ni در ساختار کامپوزیت است و نشان‌دهنده تلفیق موفقیت‌آمیز اکسید نیکل در ساختار می‌باشد.

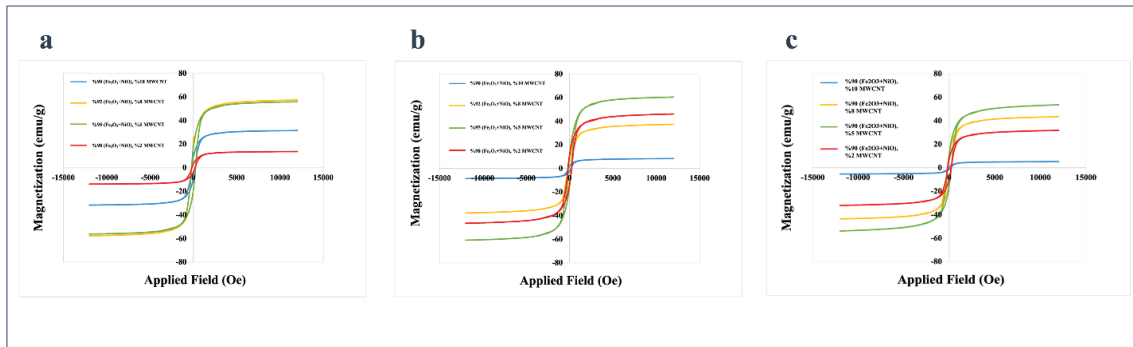


شکل ۶: طیف FT-IR نانوکامپوزیت‌های  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNT و NiO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNT حاوی مقادیر مختلف  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> پس از عملیات حرارتی در کوره تحت اتمسفر نیتروژن در دمای ۶۵۰°C. خط قرمز رنگ: با ۲٪ NiO و خط مشکی رنگ: با صفر٪ NiO.

نمودار (a) از شکل ۷ رفتار مغناطیسی نمونه نانوکامپوزیت ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNT) را در دماهای مختلف کلسیناسیون (۳۵۰، ۵۰۰، ۶۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) نشان می‌دهد. در دماهای پایین (۳۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد)، منحنی‌ها فاقد حلقه پسماند (هیستریزیس) بوده و مغناطش اشباع (Ms) بسیار ناچیز و نزدیک به صفر است. این رفتار، نشان‌دهنده عدم تشکیل فاز مغناطیسی بلوری و یا رفتار شبه پارامغناطیسی است. با افزایش دما به ۶۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، تشکیل حلقه پسماند واضح مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده رفتار سخت مغناطیسی (فرومغناطیسی) است و مغناطش اشباع (Ms) به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. تحلیل نمودار (b) از شکل ۷ اثر تغییر نسبت وزنی MWCNT به Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بدون NiO را در دمای کلسیناسیون بهینه نشان می‌دهد. نتایج VSM نشان می‌دهد که دمای کلسیناسیون ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد برای دستیابی به فاز مغناطیسی بلوری و خواص فرومغناطیسی ضروری است. همچنین، مقدار مغناطش اشباع (Ms) نانوکامپوزیت به طور مستقیم به درصد فاز مغناطیسی (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) و به طور معکوس به درصد فاز غیرمغناطیسی (MWCNT) بستگی دارد.



شکل ۷: منحنی‌های VSM نانوکامپوزیت  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ . شکل (a) با درصد ترکیب ۹۰٪  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  و ۱۰٪ MWCNT در دماهای ۳۵۰°C، ۵۰۰°C، ۶۵۰°C و ۸۰۰°C و شکل (b) با درصد‌های مختلف در دمای ثابت ۶۵۰°C.



شکل ۸: منحنی‌های VSM نانوکامپوزیت  $\text{NiO}+\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$ . شکل (a) با ۲٪ NiO، شکل (b) با ۶٪ NiO و شکل (c) با ۱۰٪ NiO، با درصد‌های مختلف ترکیب کامپوزیت در دمای ثابت ۶۵۰°C.

شکل ۸ به بررسی اثر همزمان NiO و MWCNT بر خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌ها می‌پردازد. تحلیل نمودار (a) شکل ۸، اثر درصد MWCNT را در نمونه‌هایی که همگی حاوی ۲٪ NiO هستند، مقایسه می‌کند که با کاهش درصد MWCNT از ۱۰٪ (آبی) به ۲٪ (قرمز)، مغناطش اشباع (Ms) افزایش می‌یابد. تحلیل نمودار (b) شکل ۸، اثر درصد MWCNT را در نمونه‌هایی با ۶٪ NiO نشان می‌دهد که روند مشابه قبلی تکرار می‌شود. با کاهش درصد MWCNT (از ۱۰٪ به ۲٪)، مغناطش اشباع (Ms) افزایش می‌یابد. نمونه حاوی ۲٪ MWCNT (قرمز) بالاترین Ms را در این گروه دارد. تحلیل نمودار (c) شکل ۷-۳، اثر درصد MWCNT را در نمونه‌هایی با ۱۰٪ NiO بررسی می‌کند. در این گروه نیز، کاهش فاز غیرمغناطیسی MWCNT منجر به افزایش مستقیم و قابل پیش‌بینی در مغناطش اشباع (Ms) می‌شود. در هر سه گروه از نانوکامپوزیت‌های حاوی NiO (با درصد ثابت ۲٪، ۶٪ و ۱۰٪)، مغناطش اشباع (Ms) به شدت تحت تأثیر فاز غیرمغناطیسی MWCNT است. کاهش سهم وزنی MWCNT، با افزایش سهم فازهای مغناطیسی  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و فازهای نیکل به طور مستقیم منجر به افزایش مغناطش اشباع کل نانوکامپوزیت می‌شود. این نتایج تأیید می‌کند که خاصیت مغناطیسی نهایی، تابعی از ترکیب درصد اجزای مغناطیسی و غیرمغناطیسی است.

#### ۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، نانوکامپوزیت‌های  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$  و  $\text{NiO}+\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MWCNT}$  با موفقیت به روش هیدرولیز هموزن درجا سنتز شدند. این روش به طور مؤثری منجر به توزیع همگن نانوذرات اکسیدی بر بستر MWCNT و جلوگیری از تجمع آن‌ها گردید. دمای بهینه کلسیناسیون تحت اتمسفر نیتروژن، ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد تعیین شد. افزودن اکسید نیکل، خواص مغناطیسی و یکنواختی ساختاری را به طور قابل توجهی بهبود بخشید و مقدار ۶ درصد وزنی NiO به عنوان نقطه بهینه شناسایی شد. بر اساس مجموع نتایج، نمونه حاوی ۸۶ درصد وزنی  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، ۶ درصد وزنی NiO و ۸ درصد وزنی MWCNT به عنوان ترکیب بهینه با بهترین توازن میان مورفولوژی یکنواخت و خواص مغناطیسی قوی شناسایی شد.

#### منابع

۱. Aida, M., et al., *Green synthesis of iron oxide nanoparticles using Hibiscus plant extract*. Journal of Taibah University for Science, ۲۰۲۳. ۱۷(۱): p. ۲۲۲۱۸۲۷.
۲. Ismail, S., et al., *SURFACE MODIFICATION OF IRON OXIDE-MWCNTs NANOCOMPOSITE FOR POTENTIAL APPLICATION IN PHOTOCATALYSIS*. Malaysian Journal of Microscopy, ۲۰۲۴. ۲۰(۱): p. ۳۷۲-۳۸۱.
۳. Seenuvasan, B. and P. Elangovan, *Synthesis, structural and morphological analysis of carbon nanotube doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hybrid composite prepared by solution method*. Materials Today: Proceedings, ۲۰۲۲. ۶۸: p. ۳۵۲-۳۵۵.
۴. Li, J., et al., *A homogeneous co-precipitation method to synthesize highly sinterability YAG powders for transparent ceramics*. Ceramics International, ۲۰۱۵. ۴۱(۲): p. ۳۲۸۳-۳۲۸۷.
۵. Xu, X., et al., *Synthesis of monodispersed spherical yttrium aluminum garnet (YAG) powders by a homogeneous precipitation method*. Journal of the American Ceramic Society, ۲۰۱۲. ۹۵(۱۲): p. ۳۸۲۱-۳۸۲۶.
۶. Gupta, A.K. and M. Gupta, *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*. biomaterials, ۲۰۰۵. ۲۶(۱۸): p. ۳۹۹۵-۴۰۲۱.
۷. Cushing, B.L., V.L. Kolesnichenko, and C.J. O'connor, *Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles*. Chemical reviews, ۲۰۰۴. ۱۰۴(۹): p. ۳۸۹۳-۳۹۴۶.
۸. Devi, S., et al., *Magnetic  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$  nanocomposites: characterization and photocatalytic application towards the degradation of Rose Bengal dye*. Ceramics International, ۲۰۲۳. ۴۹(۱۲): p. ۲۰۰۷۱-۲۰۰۷۹.

## تأثیر ترکیب شیمیایی و دمای فرایند بر مورفولوژی و ترشوندگی پوشش‌های متخلخل پلی لاکتیک اسید – پلی اتیلن گلیکول

رویا سبزعلی گل<sup>۱</sup>، بنیامین یارمند<sup>۲</sup>، مازیار صهبا یغمایی<sup>۳</sup>، نگین خشنود<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی

۲- دانشیار، مهندسی مواد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی

۳- استادیار، مهندسی مواد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی

۴- استادیار، مهندسی مواد، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: [byarmand@merc.ac.ir](mailto:byarmand@merc.ac.ir)

### چکیده

در پژوهش حاضر پوشش پلی‌لاکتیک اسید - پلی‌اتیلن‌گلیکول متخلخل روی بستر فلزی به طور موفقیت‌آمیزی ایجاد شد و تأثیر غلظت پلی‌اتیلن‌گلیکول و دمای فرآیند سنتز بر مورفولوژی حفرات و ترشوندگی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مشخص ساخت که در غلظت ۱۰ wt% ۵۰ پلی‌اتیلن‌گلیکول و دمای سنتز ۵۵ °C حفرات تقریباً دایره‌ای به طور منظم در سطح لایه پلیمری شکل می‌گیرند و با افزایش ۱۰ wt% غلظت پلی‌اتیلن‌گلیکول اندازه آنها ریزتر و تخلخل نسبی سطح حدود ۲۴٪ افزایش پیدا می‌کند. این تغییرات سبب شد که ترشوندگی بهتری در طول زمان ایجاد شود. با افزایش دمای سنتز به ۶۵ °C، اندازه حفرات و تخلخل نسبی به میزان کمی در غلظت ۵۰ wt% پلی‌اتیلن‌گلیکول افزایش یافتند. اما افزایش غلظت پلی‌اتیلن‌گلیکول موجب تخریب ساختار منظم در این دما شد. شکل‌گیری حفرات ریز بدون شکل سبب کاهش اندک زاویه تماس شد.

کلمات کلیدی: پلی‌لاکتیک اسید، پلی‌اتیلن‌گلیکول، پوشش، پلیمر متخلخل.

### ۱- مقدمه

پلی لاکتیک اسید<sup>۱</sup> (PLA) به عنوان یک پلیمر مصنوعی، از ویژگی‌های برجسته‌ای همچون زیست‌تخریب‌پذیری و سازگاری با محیط زیست برخوردار است. از سوی دیگر، پلی‌اتیلن‌گلیکول<sup>۲</sup> (PEG) که یک پلیمر نیمه‌بلوری با حلالیت بسیار بالا در محیط‌های آبی است، به دلیل سمیت بسیار پایین، کاربردهای گسترده‌ای در حوزه‌های زیست‌پزشکی یافته است. حضور واحدهای تکراری اتیلن اکسید (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O) در ساختار زنجیره‌ای PEG که به اشکال خطی، شاخه‌ای، ستاره‌ای و شانه‌ای سنتز می‌شود از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی، موجب افزایش حلالیت این پلیمر می‌گردد. پوشش‌ها و داربست‌های متخلخل پلی‌لاکتیک اسید به دلیل دارا بودن سطح ویژه بالا، نفوذپذیری کنترل‌شده و قابلیت تنظیم مورفولوژی حفرات، نقش مهمی در حوزه‌هایی نظیر مهندسی بافت، سامانه‌های دارورسانی و پوشش‌های زخم ایفا می‌کنند. در این راستا، افزودن PEG به PLA موجب بهبود ویژگی‌هایی نظیر آب‌دوستی و کنترل نرخ رهایش دارو می‌شود. این ترکیبات علاوه بر تسهیل چسبندگی و تکثیر سلولی، در جلوگیری از رشد باکتری‌ها نیز مؤثر گزارش شده‌اند [۱ و ۲].

<sup>1</sup> Polylactic acid

<sup>2</sup> Polyethylene glycol

مطالعات متعددی به بررسی اثر ترکیب PEG بر خواص PLA پرداخته‌اند. به عنوان مثال، سراً<sup>۳</sup> و همکاران نشان دادند که افزایش درصد PEG در ترکیب PLA-PEG، نه تنها امکان پذیری ساخت داربست‌های سه‌بعدی را بهبود می‌بخشد، بلکه موجب افزایش زبری سطح، بهبود آبدوستی و افزایش مدول الاستیک می‌شود [۳]. در مطالعه‌ای دیگر، چیتراثا<sup>۴</sup> و همکاران به بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف PEG بر ساختار و خواص PLA پرداختند و مشاهده نمودند که افزودن PEG علاوه بر ایجاد تخلخل، منجر به افزایش نرمی و انعطاف‌پذیری و نیز بهبود ترشوندگی سطح می‌شود [۴] همچنین، مرادخانی‌نژاد<sup>۵</sup> و همکاران، اثر درصد وزنی و وزن مولکولی PEG را بر روی نانوالیاف حاوی کورکومین مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آن‌ها حاکی از کاهش زاویه تماس با افزایش درصد PEG بود [۵]. هدف از پژوهش حاضر، ایجاد پوشش‌های متخلخل PLA-PEG با استفاده از روش جدایش فاز القاء‌شده توسط غیرحلال جهت کاربرد در بسترهای دارو رسانی است. در این راستا، تأثیر پارامترهای کلیدی شامل غلظت PEG و دمای فرایند سنتز بر مورفولوژی سطح و میزان ترشوندگی پوشش‌ها مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت.

## ۲- روش پژوهش

ترکیبات PLA با وزن مولکولی ۱۲۱۴۰۰ g/mol، PEG با وزن مولکولی ۴۰۰ g/mol و کلروفرم از شرکت مرک (Merck) تهیه شدند. قطعاتی با ابعاد  $20 \times 10 \times 0.2 \text{ mm}^3$  از ورقه‌ی مس خالص با خلوص ۹۹/۹۹٪، به عنوان زیرلایه بریده، سنباده زنی و صیقل داده شدند. سپس با اتانول شسته و در هوای گرم خشک شدند. محلول‌های پوششی PLA و PEG در دو نسبت ۵:۵ (حاوی ۵۰ wt% PEG) و ۴:۶ (حاوی ۶۰ wt% PEG) در دماهای ۵۵ °C و ۶۵ °C در کلروفرم روی استیرر هم‌زده شدند. سپس به روش ریخته‌گری قطره‌ای<sup>۶</sup> روی زیرلایه‌های مسی پوشش دهی شدند. نمونه‌های مورد مطالعه با نام‌های P55 (غلظت ۵:۵ در دمای ۵۵ °C)، P45 (غلظت ۴:۶ در دمای ۵۵ °C)، P56 (غلظت ۵:۵ در دمای ۶۵ °C) و P46 (غلظت ۴:۶ در دمای ۶۵ °C) نامگذاری شدند.

آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR, Bruker Vector 33) برای شناسایی باندهای شیمیایی استفاده شد. برای بررسی‌های میکروسکوپی ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM, Tescan Mira III) استفاده شد. همچنین توزیع اندازه حفرات لایه‌ها با استفاده از تحلیل تصاویر FESEM در نرم‌افزار ImageJ برآورد شد. آبدوستی سطح<sup>۷</sup> با اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس قطره‌ی ۳ میکرولیتر آب دی‌یونیزه توسط میکروسکوپ دیجیتال Dino-Lite سری AM7915 بررسی شد.

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ نمونه‌های PLA، PEG و P55 در شکل ۱ نشان داده شده است. در طیف PLA باندهای جذبی آشکار شده در  $667 \text{ cm}^{-1}$  و  $754 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوسان C-H هستند. باند جذبی واقع در  $867 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به کشش C-C است. باندهای کششی C-O در  $1086 \text{ cm}^{-1}$  و  $1182 \text{ cm}^{-1}$  قرار دارند. باندهای خمشی C-H در  $1380 \text{ cm}^{-1}$  و  $1452 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند. باند قوی که در  $1757 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود مربوط به کشش C=O است. باندهای جذبی در  $2879 \text{ cm}^{-1}$ ،  $2943 \text{ cm}^{-1}$  و  $2991 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به کشش C-H هستند که تمامی این باندها تاییدکننده ترکیب PLA است [۶-۷]. در طیف مربوط به PEG، باندهای جذبی  $834 \text{ cm}^{-1}$  و  $950 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند متقارن C-O-C و باند جذبی  $1107 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند کششی C-O-C مربوط می‌شوند. باند جذبی  $1298 \text{ cm}^{-1}$  به کشش نامتقارن C-O-H تعلق دارد. همچنین پیوندهای خمشی C-H در باندهای جذبی  $1353 \text{ cm}^{-1}$  و  $1455 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند. پیوند کششی C=O در باند جذبی  $1745 \text{ cm}^{-1}$

<sup>3</sup> Serra

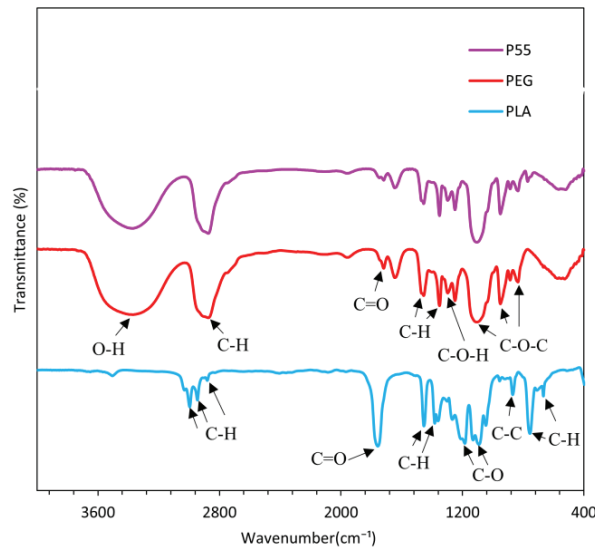
<sup>4</sup> Chitrattha

<sup>5</sup> Moradkhannejhad

<sup>6</sup> Drop Casting

<sup>7</sup> Wettability

مشاهده می‌شود. باندهای جذبی آشکار شده  $2877 \text{ cm}^{-1}$  و  $3388 \text{ cm}^{-1}$  نیز به ترتیب به پیوند کششی C-H و پیوند کششی O-H مربوط می‌شوند که تمامی باندها تاییدکننده ترکیب PEG هستند [۸-۱۰]. در طیف مربوط به نمونه P55، تمامی باندهای PEG و PLA ظاهر شده که نشان دهنده سنتز موفق آمیز است. نتایج مشابه برای نمونه‌های دیگر بدست آمد که بیانگر ایجاد ترکیبات مورد نظر در تمامی آنها است.



شکل ۱- طیف‌های FTIR نمونه‌های P55 و PEG، PLA.

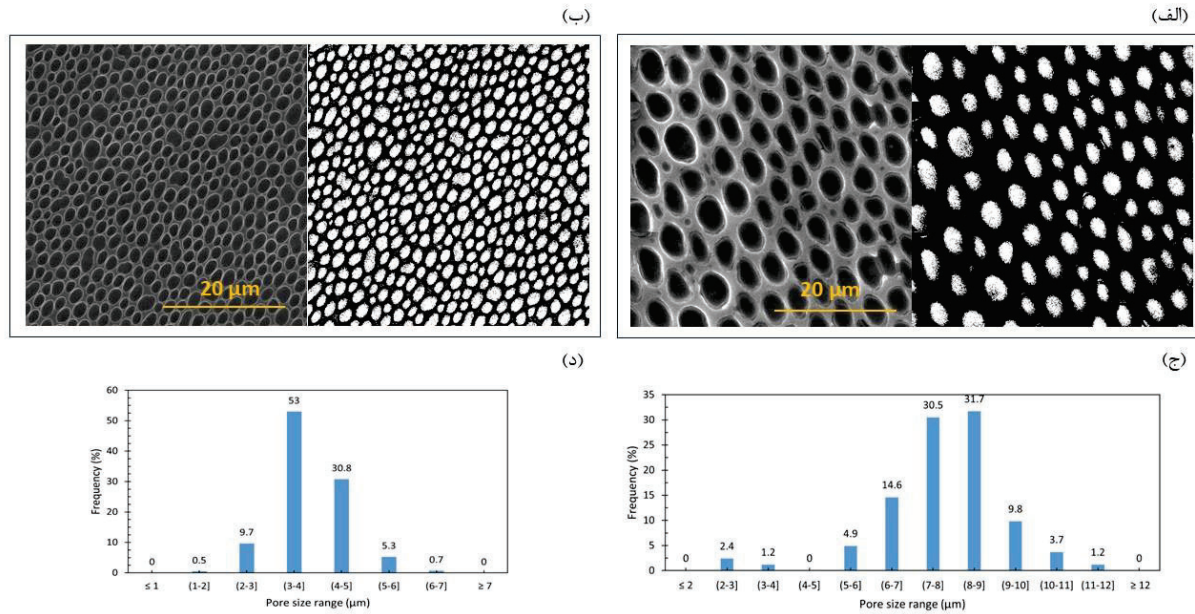
تصاویر FESEM و پردازش شده با کمک نرم‌افزار Image J در قسمت‌های الف و ب شکل ۲ نمایش داده شده است. در هر دو نمونه حفره‌های تقریباً دایره‌ای شکل مشاهده می‌شوند. این حفرات بر اثر مکانیزم جدایش فاز القایی توسط غیرحلال<sup>۸</sup> شکل گرفته‌اند. در سیستم سه‌تایی PEG، PLA و کلروفرم، PEG به عنوان غیرحلال برای PLA عمل می‌کند و نقش کلیدی در آغاز جدایش فاز و شکل‌گیری تخلخل دارد. ابتدا با تبخیر تدریجی حلال از محلول، غلظت پلیمر افزایش یافته و به دلیل ناسازگاری PEG با PLA، جدایش فاز مایع-مایع رخ می‌دهد که در این حالت دو فاز تشکیل می‌شوند. یک فاز غنی از پلیمر (حاوی PLA و مقدار کمی حلال) می‌باشد و دیگری فاز فقیر از پلیمر (شامل PEG و بقیه حلال) است. با ادامه تبخیر حلال، این ساختار دو فازی ناپایدار به سمت حالت پایدارتر حرکت کرده و فرایند جامد شدن<sup>۹</sup> آغاز می‌شود که طی آن فاز غنی از پلیمر به صورت شبکه‌ای جامد درمی‌آید و فاز فقیر از پلیمر، پس از خروج حلال، به صورت حفرات یا منافذ باقی می‌ماند. در نهایت، PEG تا حدی در ماتریس باقی می‌ماند و نتیجه‌ی این فرآیند، تشکیل یک پوشش متخلخل PLA است که ساختار آن به طور مستقیم با ویژگی‌های غیرحلال مانند ویسکوزیته و امتزاج‌پذیری آن با حلال وابسته است [۱۱].

تخلخل سطحی برای نمونه‌های P55 و P45 به ترتیب  $0.37 \pm 0.1\%$  و  $0.46 \pm 0.2\%$  به دست آمد. مقایسه تصاویر پردازش شده حاصل از FESEM نشان می‌دهد که با افزایش غلظت PEG تعداد حفرات بیشتر و اندازه حفرات ریزتر می‌شوند. همچنین نمودار توزیع اندازه ذرات در بخش ج و د شکل ۱ نشان می‌دهد که اندازه بیش از ۵۰ درصد حفرات در نمونه P45 در بازه  $3 \mu\text{m}$  تا  $4 \mu\text{m}$  قرار دارد که با افزایش ۱۰٪ مقدار PEG در نمونه P55 اندازه بیش از ۵۰٪ حفرات در بازه  $7 \mu\text{m}$  تا  $9 \mu\text{m}$  قرار گرفته است. PEG یک پلاستیسایزر<sup>۱۰</sup> است که منجر به افزایش حرکت زنجیره‌ها، کاهش درهم‌تنیدگی زنجیره‌ها، ایجاد فضای خالی در پلیمر، و در نهایت افزایش اندازه حفرات از طریق نفوذ در زنجیره‌های PLA می‌شود [۱۲].

<sup>8</sup> Non-solvent Induced Phase Separation

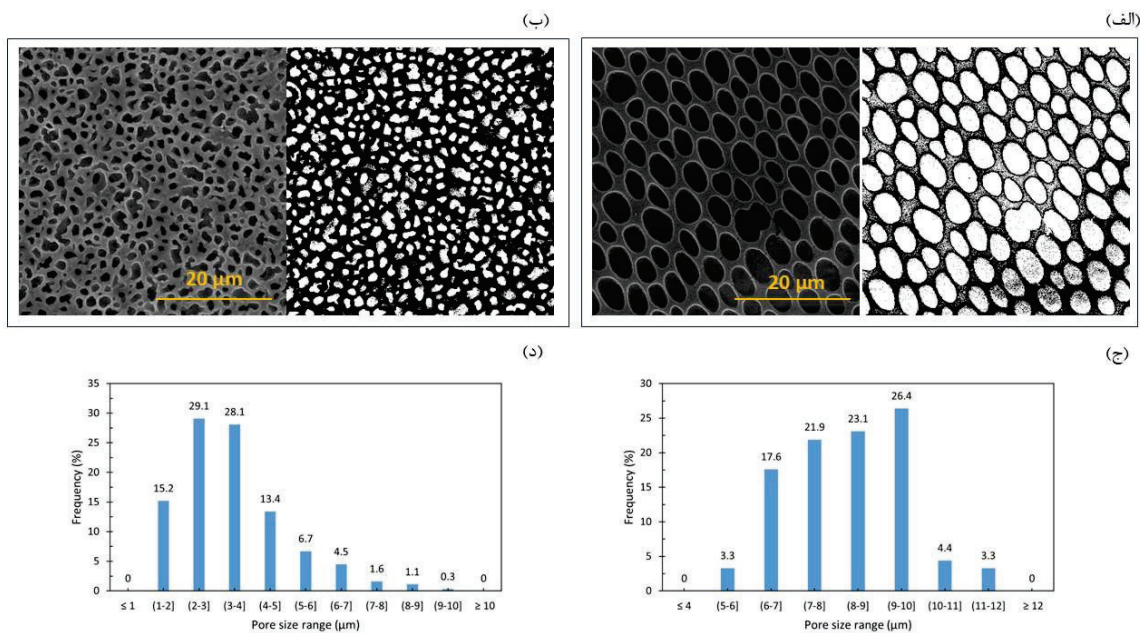
<sup>9</sup> Solidification

<sup>10</sup> Plasticizer



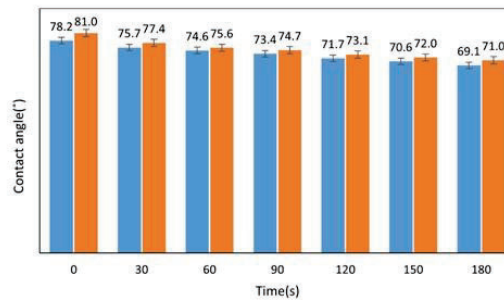
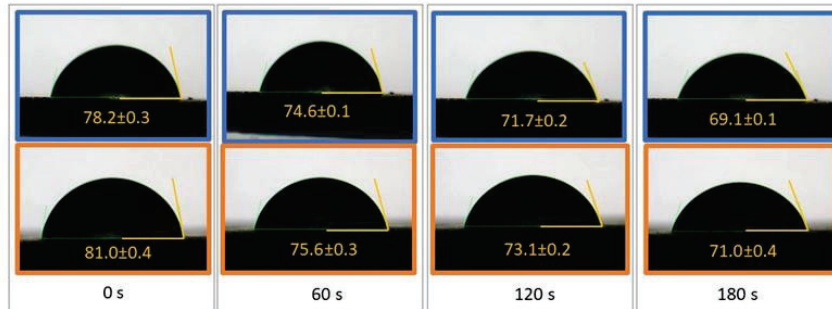
شکل ۲ - تصاویر FESEM و پردازش شده به همراه نمودارهای توزیع اندازه حفرات الف و ج- P55، ب و د- P45.

شکل ۳ تصاویر FESEM و پردازش شده، به همراه نمودار توزیع اندازه حفرات برای نمونه‌های P56 و P46 را نشان می‌دهد. در دمای ۶۵°C نیز حفرات تشکیل شده‌اند، هرچند در نمونه P46 حفرات ساختار کروی به خود نگرفتند. تخلخل سطحی برای نمونه‌های P56 و P46 به ترتیب به  $0.1 \pm 0.47/3.2$  و  $0.2 \pm 0.32/3.2$  به دست آمد. تقریباً ۵۰٪ حفرات نمونه P46 در بازه ۲ μm تا ۴ μm قرار دارند که با افزایش ۱۰٪ مقدار PEG در بازه ۸ μm تا ۱۰ μm قرار می‌گیرد. مقایسه تصاویر و نمودارهای شکل ۱ و ۲ نشان می‌دهد که افزایش دما حفرات را درشت‌تر و تخلخل سطحی را افزایش داده است.



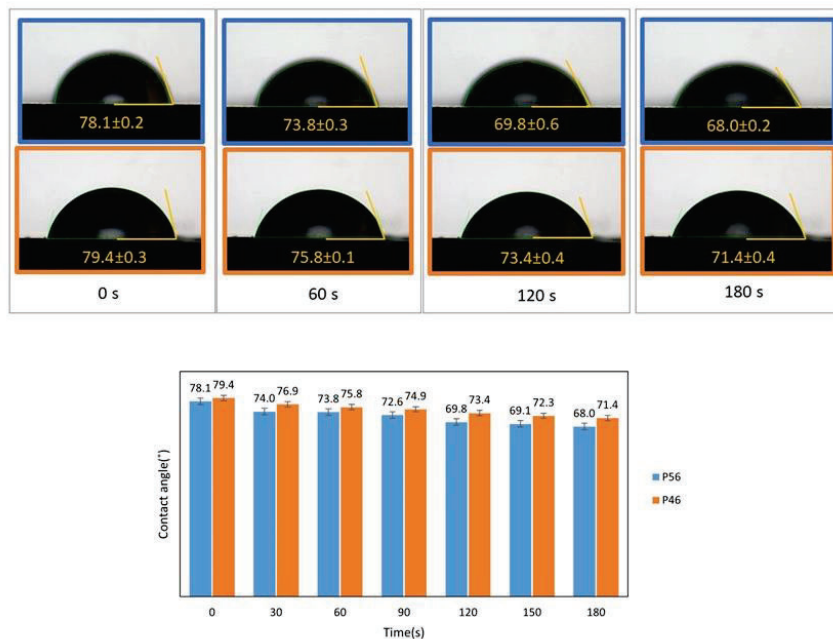
شکل ۳ - تصاویر FESEM و پردازش شده به همراه نمودارهای توزیع اندازه حفرات الف و ج- P56، ب و د- P46.

تغییرات زاویه تماس قطره آب قرارگرفته روی نمونه‌های P55 و P45 در شکل ۴ نمایش داده شده است. بررسی تغییرات زاویه تماس بر حسب زمان نشان می‌دهد که با گذشت زمان، زاویه تماس کاهش یافته است. زاویه تماس آب با PLA خالص ۸۲° است. در تمامی زمان‌ها، نمونه P55 زاویه کمتری نسبت به نمونه P45 دارد. این مسئله می‌تواند به دلیل آب‌دوستی و پیوندهای متعدد هیدروژنی PEG با مولکول آب باشد. PEG به دلیل وجود تعداد زیاد گروه‌های اتر (C-O-C) آب‌دوست است و به راحتی با مولکول‌های آب تعامل می‌کند. در نتیجه این تعامل، پیوند هیدروژنی قوی ایجاد می‌شود که باعث کاهش زاویه تماس قطره آب می‌شود [۱۳-۱۴].



شکل ۴- تصاویر و نمودار تغییرات زاویه تماس قطره آب با نمونه‌های P55 و P45 در مدت زمان ۳ min.

بررسی تغییرات زاویه تماس قطره آب روی نمونه‌های P56 و P46 نشان داده شده در شکل ۵ که مشابه نمونه‌های قبل هست مشابه مشخص می‌سازد حضور PEG در ساختار پوشش موجب کاهش تدریجی زاویه تماس در طول زمان می‌شود. مقایسه زاویه‌های تماس نمونه P55 با P45 و نمونه P56 با P46 در شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهد که افزایش دما تاثیری بر زاویه تماس نداشته است.



شکل ۵ - تصاویر و نمودار تغییرات زاویه تماس قطره آب با نمونه‌های P46 و P56 در مدت زمان ۳ min.

یافته‌های پژوهش حاضر مشخص می‌سازد که در سطح پوشش PLA-PEG حاوی ۵۰ wt% PEG در دمای سنتز ۵۵°C، حفراتی با شکل تقریباً دایره‌ای و با آرایشی منظم تشکیل می‌شود. با افزایش غلظت PEG، اندازه این حفرات کاهش یافته و در مقابل، تخلخل نسبی سطح افزایش می‌یابد. این تغییرات مورفولوژیکی منجر به بهبود رفتار ترشوندگی پوشش در طول زمان گردید. همچنین، افزایش دمای سنتز به ۶۵°C، در غلظت ۵۰ wt% PEG، موجب افزایش جزئی در اندازه حفرات و تخلخل نسبی شد. با این حال، در این دما، افزایش بیشتر غلظت PEG باعث تضعیف و تخریب ساختار منظم حفرات گردید. تشکیل حفرات ریز و فاقد هندسه مشخص در این شرایط، کاهش اندکی در زاویه تماس را به دنبال داشت.

#### ۴- مراجع

- 1- B. S. Heidari, R. Ruan, E. Vahabli, P. Chen, E. M. De-Juan-Pardo, M. Zheng, and B. Doyle, "synthetic and commercially-available biopolymers used to regenerate tendons and ligaments", *Bioactive Materials*, 19, 179-197.
- 2- T. Zehra, A. Fattah-alhosseini, and M. Kaseem, "Surface properties of plasma electrolytic oxidation coating modified by polymeric materials: A review", *Progress in Organic Coatings*, 171, 107053.
- 3- T. Serra, M. Ortiz-Hernandez, E. Engel, J. A. Planell, and M. Navarro, "Relevance of PEG in PLA-based blends for tissue engineering 3D-printed scaffolds", *Materials Science and Engineering C*, 38, 55-62.
- 4- S. Chitrattha and T. Phaeachamud, "Modifying Poly(L-lactic acid) Matrix Film Properties with High Loaded Poly(ethylene glycol)" *Key Engineering Materials*, 545, 57-62.
- 5- L. Moradkhannejhad, M. Abdouss, N. Nikfarjam, M. H. Shahriari, and V. Heidary, "The effect of molecular weight and content of PEG on in vitro drug release of electrospun curcumin loaded PLA/PEG nanofibers", *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 56, 101554.



- 6- Z. Wei, P. Tian, X. Liu, and B. Zhou, "In vitro degradation, hemolysis, and cytocompatibility of PEO/PLLA composite coating on biodegradable AZ31 alloy", *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, 103, 342-54.
- 7- M. Muñoz, B. Torres, M. Mohedano, E. Matykina, R. Arrabal, A.J. López, J. Rams, "PLA deposition on surface treated magnesium alloy: Adhesion, toughness and corrosion behaviour" *Surface and Coatings Technology*, 404, 126487.
- 8- J. Y. Park, D. Patel, G. H. Lee, S. Woo, and Y. Chang, "Highly water-dispersible PEG surface modified ultra small superparamagnetic iron oxide nanoparticles useful for target-specific biomedical applications", *Nanotechnology*, 19, 365603.
- 9- K. Shameli, M. B. Ahmad, S. D. Jazayeri, S. Sedaghat, P. Shabanzadeh, H. Jahangirian, M. Mahdavi, and Y. Abdollahi, "Synthesis and characterization of polyethylene glycol mediated silver nanoparticles by the green method", *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 6639-6650.
- 10- A. I. Visan, G. Popescu-Pelin, O. Gherasim, A. Mihailescu, M. Socol, I. Zgura, M. Chiritoiu, L. E. Sima, F. Antohe, L. Ivan, D. M. Vranceanu, C. M. Cotruț, R. Cristescu, and G. Socol, "Long-Term Evaluation of Dip-Coated PCL-Blend-PEG Coatings in Simulated Conditions". *Polymers*, 12/3/707.
- 11- T. Phaechamud and S. Chitrattha, "Pore formation mechanism of porous poly(DL-lactic acid) matrix membrane", *Materials Science and Engineering C*, 61, 744-752.
- 12- B. Darabian, H. Bagheri, and S. Mohammadi, "Improvement in mechanical properties and biodegradability of PLA using poly(ethyleneglycol) and triacetin for antibacterial wound dressing applications", *Progress in Biomaterials*, 9, 45-64.
- 13- A. D. Abreu-Rejón, W. A. Herrera-Kao, A. May-Pat, A. Ávila-Ortega, N. Rodríguez-Fuentes, J. A. Uribe-Calderón, and J. M. Cervantes-Uc, "Influence of Molecular Weight and Grafting Density of PEG on the Surface Properties of Polyurethanes and Their Effect on the Viability and Morphology of Fibroblasts and Osteoblasts", *Polymers*, 14/22/4912.
- 14- C. Zhao, J. Ji, T. Yin, J. Yang, Y. Pang, and W. Sun, "Affinity-Controlled Double-Network Hydrogel Facilitates Long-Term Release of Anti Human Papillomavirus Protein", *Biomedicines*, 9/10/1298.



## The effect of chemical composition and process temperature on the morphology and wettability of porous polylactic acid – polyethylene glycol coatings

Roya Sabzali Gol <sup>1</sup>, Benyamin Yarmand <sup>2</sup>, Maziar Sahba Yaghmaee <sup>3</sup>, Negin Khoshnood <sup>4</sup>

- 1- Master's student, Materials Science and Engineering, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center
- 2- Associate Professor, Materials Science and Engineering, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center
- 3- Assistant Professor, Materials Science and Engineering, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center
- 4- Assistant Professor, Materials Science and Engineering, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center

Corresponding author's email address: [byarmand@merc.ac.ir](mailto:byarmand@merc.ac.ir)

### Abstract

In this study, a porous polylactic acid-polyethylene glycol coating was successfully formed on a metal substrate, and the effect of polyethylene glycol concentration and synthesis temperature on pore morphology and wettability was investigated. The results revealed that at a polyethylene glycol concentration of 50 wt% and a synthesis temperature of 55 °C, approximately circular pores were regularly formed on the surface of the polymer layer. Increasing the polyethylene glycol concentration to 10 wt%, pore sizes became smaller, and the relative porosity of the surface increased by about 24%. These changes resulted in better wettability over time. By enhancing the synthesis temperature to 65 °C, the pore size and relative porosity increased slightly at a polyethylene glycol concentration of 50 wt%. However, increasing the polyethylene glycol concentration destroyed the regular structure at this temperature. The formation of small, shapeless pores caused a slight decrease in the contact angle.

**Keywords:** Polylactic Acid, Polyethylene glycol, Coating, Porous polymer

## تولید چارچوب فلزی-آلی بر پایه آلومینیوم و بررسی اثر بارگذاری بنزوتتری آزول

سید امیر حسین گلشنی<sup>1</sup>، نگین پور ابتهاج<sup>2</sup>، یوسف مظاهری<sup>3</sup>

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، بخش مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

2- دانشجوی کارشناسی ارشد، بخش مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

3- دانشیار، بخش مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: yousef.mazaheri@shirazu.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش، چارچوب فلزی-آلی بر پایه آلومینیوم با نام آلفو (Aluminum Fumarate (Al-Fu)) سنتز گردید و بارگذاری بنزوتتری آزول صورت گرفت. ریخت شناسی سطحی آلفو توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به وسیله طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، گروه‌های عاملی و تغییرات ترکیب شیمیایی قبل و بعد از بارگذاری مطالعه شد. در پایان تغییرات ابعاد پودر توسط پراکندگی نور پویا بررسی شد. مقایسه با نمونه اولیه نشان داد، جذب موثر بنزوتتری آزول به درستی صورت گرفته است.

کلمات کلیدی: چارچوب‌های فلزی-آلی، بنزوتتری آزول، طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

### 1- مقدمه

خواص منحصر به فرد چارچوب‌های فلزی-آلی باعث کاربرد گسترده‌ی آن‌ها در زمینه‌های مختلف شده است. این مواد، از دو جزء یون فلزی و لیگاندهای آلی ساخته شده‌اند و دارای یک ساختار چند بعدی کریستالی می‌باشند. این ساختار فضای مناسبی را جهت بارگذاری گسترده مواد دیگر، در درون و روی سطح خود فراهم می‌کند [1].

توانایی بارگذاری چارچوب‌های فلزی-آلی با مواد دیگر، با توجه خصوصیت متخلخل بودن آن‌ها است که علیرغم قرارگیری در فضاهای گوناگون می‌توانند ساختار خود را حفظ کنند. این مواد با قرارگیری در محیط مناسب، قابلیت رهاسازی مواد جذب شده را دارند، تا بتوانند کاربرد خاص خودشان را نشان دهند. رهاسازی به کمک فاکتورهایی مانند تغییر پی اچ، دما و دیگر فاکتورهای محیطی صورت می‌گیرد [2]. این قابلیت موجب می‌شود این مواد به عنوان جاذب، کاتالیزور، دارو رسان، سنسور، غشاء و غیره مورد استفاده قرار گیرند. بدین جهت بارگذاری و بررسی انجام شدن آن حائز اهمیت است [3].

در این تحقیق، تولید چارچوب فلزی-آلی بر پایه آلومینیوم (با نام آلفو (Al-Fu)) و بارگذاری آن مورد مطالعه قرار گرفته است. علت انتخاب این دو ماده، بررسی اثر اضافه کردن آن به محیط‌های خورنده در پژوهش‌های پیش رو خواهد بود. تایید درستی تولید این ماده به کمک بررسی نتایج بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش اشعه ایکس (XRD) آن انجام شد. برای این هدف از تست‌های طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) برای بررسی ترکیب شیمیایی و تاثیر آن روی پیوندها بعد از بارگذاری، و از میکروسکوپ الکترون روبشی برای بررسی وضعیت ظاهر نمونه و از پراکندگی نور پویا (DLS) برای مطالعه تاثیر اضافه شدن بنزوتتری آزول روی سایز پودر استفاده شد.

### 2- مواد و روش پژوهش

برای تهیه پودر آلفو اولیه، ابتدا 7/5 گرم آلومینیوم سولفات ( $Al_2(SO_4)_3$ ) به 32 میلی لیتر آب یونیزه اضافه و به مدت یک ساعت روی همزن حرارتی در دمای 60 درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. محلول دوم با اضافه شدن 1/9 گرم سدیم هیدروکسید (NaOH) و 2/6 گرم اسید فوماریک به 39 میلی لیتر آب یونیزه شده، تهیه گردید و به مدت 15 دقیقه هم خورد. در نهایت

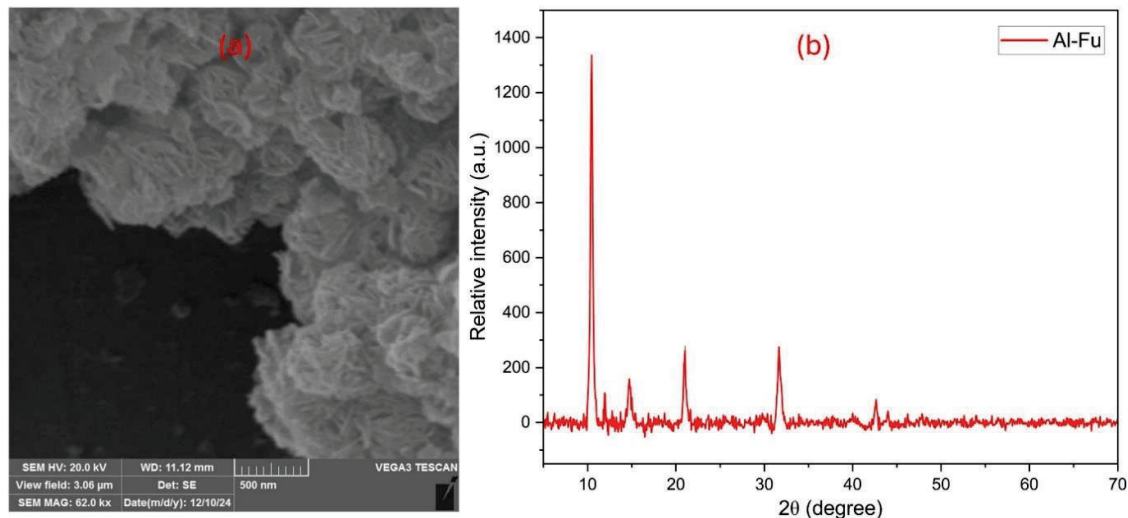
محلول دوم به مدت نیم ساعت به محلول اول به صورت قطره‌ای اضافه گردید و محلول حاصل شده به مدت یک ساعت روی همزن حرارتی در دمای 60 درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سوسپانسیون سفید رنگ حاصل شده توسط سانتریفیوژ از آب اضافه جداسازی شد. در پایان نمونه آب زدایی شده درون آون با دمای 100 درجه سانتی‌گراد به مدت 10 ساعت نگه داشته شد. در پایان پودر آلفو (Al-Fu) حاصل شد.

برای بارگذاری، ابتدا 6/5 گرم بنزوتتری‌آزول در 40 میلی لیتر اتانول حل شد. سپس 1/5 گرم از پودر آلفو به این محلول اضافه شد و به مدت 10 ساعت روی همزن در دمای محیط قرار گرفت. محلول حاصل شده توسط سانتریفیوژ از اتانول اضافی جدا شد و نمونه ته ظرف در دمای 40 درجه سانتی‌گراد به مدت 6 ساعت در آون قرار گرفت. پودر حاصل شده آلفو بارگذاری شده با بنزوتتری‌آزول است که به اختصار BTA@Al-Fu نامگذاری شد.

پودر قبل و بعد از بارگذاری توسط طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ در بازه عدد موج  $450-4000 \text{ cm}^{-1}$  مورد بررسی قرار گرفت. همچنین بررسی توزیع اندازه ذرات توسط پراکندگی نور پویا به روش حجمی رایلی انجام شد.

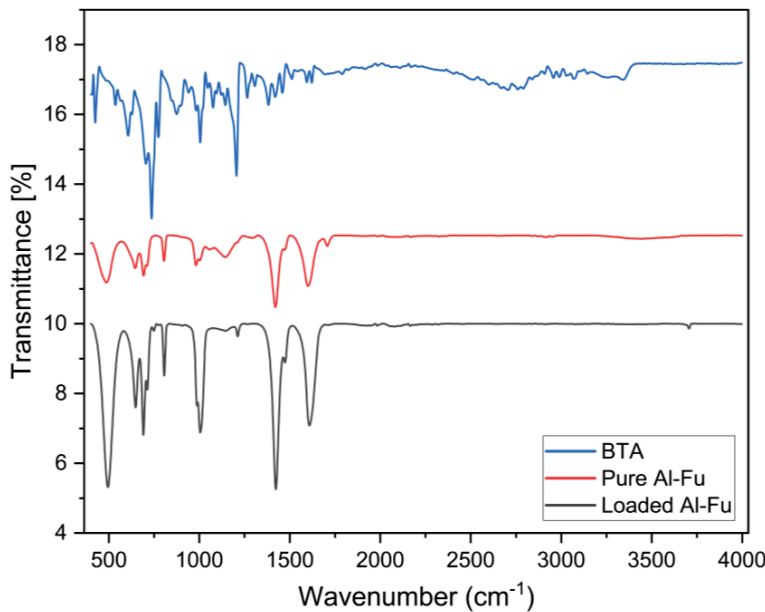
### 3- نتایج و بحث

بررسی‌های انجام شده توسط آنالیز XRD و SEM در شکل 1 آورده شده است. مقایسه نتایج و انطباق پیک‌های آنالیز XRD و وضعیت پرز مانند از مورفولوژی سطح پودر با پژوهش اژدری و همکاران [4]، نشان داد که سنتز به درستی صورت گرفته است.



شکل 1- تصویر (a): وضعیت مورفولوژی سطحی نمونه آلفو توسط بررسی SEM و (b): نتیجه آنالیز XRD.

آنالیز FTIR در بازه عدد موج  $450-4000 \text{ cm}^{-1}$  برای آلفو خالص، بنزوتتری‌آزول خالص و آلفو بارگذاری شده توسط بنزوتتری‌آزول صورت گرفت و در تصویر 2 گزارش شد. مقایسه نتایج آنالیز FTIR آلفو خالص با آلفو بارگذاری شده توسط بنزوتتری‌آزول نشان داد که در عدد موج  $1206 \text{ cm}^{-1}$  یک پیک به آلفو بارگذاری شده افزوده شده که مربوط به پیوند  $-N=N-$  می‌باشد و لرزش حلقه تری‌آزول را نشان می‌دهد. اضافه شدن این پیک تایید می‌کند بنزوتتری‌آزول به ساختار آلفو به درستی افزوده شده است [5].



شکل 2- نتیجه آنالیز FTIR از بنزوتری‌آزول، آلفو و آلفو بارگذاری شده توسط بنزوتری‌آزول.

نتایج مربوط به آنالیز DLS یک راهکار جانبی برای تایید بارگذاری بنزوتری‌آزول به ساختار آلفو است. نتیجه مربوط به آنالیز متوسط اندازه ذرات پودر که در جدول 1 آورده شده، نشان می‌دهد بعد از فرایند بارگذاری بنزوتری‌آزول، اندازه پودر در حدود 35 درصد افزایش داشته، و این تایید کننده‌ای دیگر بر به درستی انجام شدن بارگذاری است.

جدول 1- نتایج اندازه‌گیری متوسط اندازه ذرات توسط آنالیز DLS به روش حجمی رایلی

نمونه	AlFu	BTA@AlFu
متوسط اندازه ذرات (nm)	238±7	321±9

نتایج حاصل شده در این کار تایید می‌کند طی این روش، بارگذاری بنزوتری‌آزول در ساختار آلفو، به درستی صورت گرفته است. بارگذاری صحیح این ماده می‌تواند آن را برای کاربردهای ضد خوردگی به عنوان حامل ممانعت کننده کاندید نماید.

#### 4- نتیجه‌گیری

تولید چارچوب فلزی-آلی بر پایه آلومینیوم (با نام آلفو (Al-Fu)) و بارگذاری آن با بنزوتری‌آزول مورد مطالعه قرار گرفت. مهم‌ترین نتایج بدست آمده به شرح زیر است:

- 1- بررسی پیک‌های آنالیز XRD و وضعیت پرز مانند مورفولوژی SEM سطح پودر درستی سنتز صورت گرفته را نشان داد.
- 2- مقایسه نتایج آنالیز FTIR آلفو خالص با آلفو بارگذاری شده توسط بنزوتری‌آزول نشان داد که در عدد موج  $1206 \text{ cm}^{-1}$  یک پیک به آلفو بارگذاری شده افزوده شده است و تایید می‌کرد بنزوتری‌آزول به ساختار آلفو به درستی افزوده شده است.



3- نتایج مربوط به آنالیز DLS نشان داد که بعد از فرایند بارگذاری بنزوتتری آزول، اندازه متوسط ذرات پودر از حدود 238 nm به 321 nm افزایش یافته و حدود 35 درصد افزایش اندازه داشته است. این نیز تایید کننده‌ای دیگر بر به درستی انجام شدن بارگذاری بود.

## 5- مراجع

- [1] P. Higgins and S. H. Siddiqui, 'Metal organic frameworks: its synthesis, properties and applications', in *Metal Organic Frameworks*, Elsevier, 2024, pp. 43–56.
- [2] A. Benny, S. D. Kalathiparambil Rajendra Pai, D. Pinheiro, and S. J. Chundattu, 'Metal organic frameworks in biomedicine: Innovations in drug delivery', *Results Chem.*, vol. 7, no. 101414, p. 101414, 2024.
- [3] V. F. Yusuf, N. I. Malek, and S. K. Kailasa, 'Review on metal-organic framework classification, synthetic approaches, and influencing factors: Applications in energy, drug delivery, and wastewater treatment', *ACS Omega*, vol. 7, no. 49, pp. 44507–44531, 2022.
- [4] R. Azhdari, S. M. Mousavi, S. A. Hashemi, S. Bahrani, and S. Ramakrishna, 'Decorated graphene with aluminum fumarate metal organic framework as a superior non-toxic agent for efficient removal of Congo Red dye from wastewater', *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 6, p. 103437, 2019.
- [5] C. Guo, Y. Lian, C. Huang, and Z. Chen, 'Sustained-release system based on BTA@MOF-5 for self-healing coating application', *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 654, no. 130139, p. 130139, 2022.



# Fatigue Behavior of Extruded Biodegradable Mg-1Zn-0.2Ca alloy

Raheleh Namvarian<sup>1</sup>, Abolfazl Najafi<sup>1</sup>, Sahar Ziraki<sup>1</sup>, Ramin Ebrahimi<sup>1\*</sup> and Ruslan Z Valiev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

<sup>2</sup> Institute of Physics of Advanced Materials, Ufa University of Science and Technology, Ufa 450076, Russia

\*Corresponding Author E-mail address: ebrahimi@shirazu.ac.ir (R. Ebrahimi)

**Abstract-** This study investigates the effect of hot extrusion on the microstructure, mechanical properties, and high-cycle fatigue (HCF) behavior of the biodegradable Mg-1Zn-0.2Ca alloy for orthopedic applications. Results demonstrate that a higher extrusion reduction ratio significantly refines the grain structure. This refinement improves fatigue strength, with a value of 78 MPa at 10<sup>7</sup> cycles achieved after 99% area reduction. Moreover, UTS rises markedly from 105 MPa in the as-cast condition to 220 MPa in the 82% hot-extruded sample. Fractographic revealed changes in fatigue striations, confirming the microstructural influence on the HCF mechanism. Hot extrusion significantly enhances the fatigue behavior of as-cast material and it thus confirmed as a critical process for enhancing the alloy's performance.

**Keywords** - Mg-1%Zn-0.2%Ca alloy, Extrusion, Grain refinement, Fractography, S-N Curve

## I. INTRODUCTION

Biodegradable magnesium alloys, such as Mg-Zn-Ca, are promising candidates for temporary orthopedic implants. Their appeal lies in a combination of biocompatibility, biodegradability and an elastic modulus close to that of natural bone, which helps prevent stress shielding [1, 2]. However, the clinical success of these implants depends on their mechanical integrity under cyclic in vivo loading. A major challenge is their susceptibility to fatigue failure, where fracture can occur at stresses below the tensile strength, risking premature failure before tissue healing is complete [3]. This fatigue behavior is intrinsically linked to magnesium's hexagonal close-packed (HCP) crystal structure. At room temperature, plastic deformation is primarily accommodated by basal slip and extension twinning due to a limited number of available slip systems [4, 5]. This leads to anisotropic mechanical behavior and limited ductility. The activation of these deformation modes is profoundly influenced by the crystallographic texture developed during thermo-mechanical processing, such as extrusion. A strong basal texture, common in wrought alloys, makes properties like fatigue strength highly dependent on the loading direction [6, 7]. Fractography of fatigue surface indicate well-defined, parallel fatigue striations in the crack propagation zone [8, 9]. Therefore, ensuring structural reliability requires strategic microstructural control [10].

This study aims to enhance the fatigue performance of an Mg-1%Zn-0.2%Ca alloy by investigating the effect of the hot extrusion process. Hot extrusion of the as-cast alloy produced a profound microstructural refinement that enhanced the fatigue strength. The central hypothesis is that a higher extrusion ratio will promote significant grain refinement, thereby improving fatigue resistance to ensure mechanical integrity throughout the healing period.

## II. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Material and Processing

A Mg-1Zn-0.2Ca (wt.%) alloy was selected for this study due to its potential for biodegradable orthopedic implants. To convert the as-cast structure into a high-performance wrought product, two-step thermo-mechanical processes (homogenization followed by hot extrusion) were employed to achieve a refined and uniform microstructure to enhance mechanical and fatigue properties.

### 2.2. Homogenization Heat Treatment

The initial step involved a homogenization to eliminate micro-segregation and dissolve brittle secondary phases from the casting process. The cast billets were heated to 450 ± 10 °C, held for 6-8 hours, and then water-cooled. This high-temperature treatment promotes the atomic diffusion of Zn and Ca, resulting in a chemically homogeneous, single-phase solid solution with a coarse, equiaxed grain structure, providing a suitable condition for subsequent hot working.

### 2.3. Hot Extrusion

Following homogenization, the billets were subjected to hot extrusion at 400 ± 5 °C. This temperature was selected for two primary reasons: first, to activate non-basal (prismatic and pyramidal) slip systems, ensuring adequate ductility and homogeneous deformation; and second, to facilitate dynamic recrystallization (DRX) [11]. Two extrusion ratios were applied: 82% and 99% reduction of area, to investigate the effect of plastic strain intensity. For comparative analysis, a set of non-homogenized samples was also extruded with an 82% reduction. The flowchart in Figure 1 illustrates the process

implementation steps. The specific processing parameters for all conditions are summarized in Table 1.

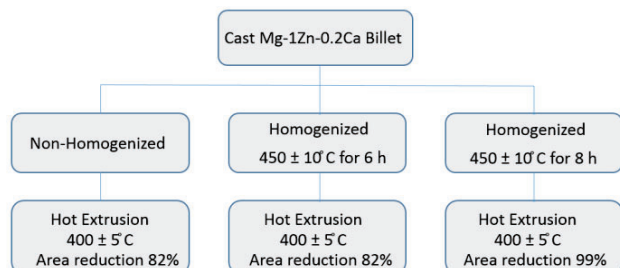


Fig. 1. The process flowchart.

Table 1. Three different processing conditions of Mg-1%Zn-0.2%Ca

Sample name	Process' description
<b>Homo.-Ex.-99%.</b>	Homogenized at 450±10 °C for 6 h., Extruded at 400±5 °C with r=99%.
<b>Homo.-Ex.-82%.</b>	Homogenized at 450±10 °C for 8 h., Extruded at 400±5 °C with r=82%.
<b>Non-homo. -Ex. - 82%.</b>	Extruded at 400±5 °C with r=82%.

### 2.3. Tensile Test

Tensile specimens were manufactured according to ASTM E8 standard [12]. Force-displacement datum acquired from tensile tests were converted into engineering stress-strain curve. Then the ultimate tensile strength (UTS) was identified from the maximum stress value on this curve [13].

### 2.4. Fatigue Test

Fatigue testing was performed on specimens fabricated in accordance with ASTM E466 [14]. The results were used to generate an S-N curve, plotting applied stress against the number of cycles to failure. The dimensions of the fatigue test specimens are shown in Figure 2.

By using fatigue fractography, the fatigue crack progression can be followed from initiation to final failure. Also, processing defects such as large pores, inclusions, or segregation from the casting or extrusion process may be clarified. In finer-grained alloys, cyclic slip can create persistent slip bands (PSBs), leading to extrusions and intrusions on the surface that initiate cracks. Fractographic features identify the brittle or ductile fracture failure mechanism [15].

The work was stated by utilizing the Basquin Modeling. The Basquin equation (Equation 1) describes high-cycle fatigue behavior, where stresses are primarily elastic:

$$\sigma_a = \sigma'_f (2N_f)^b \quad (1)$$

Where  $\sigma_a$  is the applied stress amplitude,  $N_f$  is the number of cycles to failure,  $\sigma'_f$  is the fatigue strength coefficient and  $b$  is the fatigue strength exponent [16].

The procedure includes several steps. First of all, doing fatigue test at different stress amplitudes until failure, on smooth specimens to gain real failure data. The number of cycles ( $N_f$ ) recorded for each sample. The power-law form of the Basquin equation becomes linear when plotted on a log-log scale. Thus, the second step was finding an equation of the line that is mentioned in Equation 2:

$$\log(\sigma_a) = \log(\sigma'_f) + b \cdot \log(2N_f) \quad (2)$$

The experimental data with  $\log(\sigma_a)$  on the y-axis and  $\log(2N_f)$  on the x-axis were plotted. For determining the material constants ( $\sigma'_f$  and  $b$ ), the y-intercept was  $\log(\sigma'_f)$ . The slope is the exponent  $b$ . This slope indicates the material's sensitivity to cyclic loading. A more negative 'b' value means the fatigue life decreases more rapidly with a small increase in stress. The Basquin equation provides a powerful, empirically-grounded model for quantifying the relationship between elastic stress amplitude and fatigue life, with its parameters offering direct insight into the material's intrinsic cyclic response. Therefore, it would be possible to plot the related S-N curve by using laboratory data of Mg-1Zn-0.2Ca.

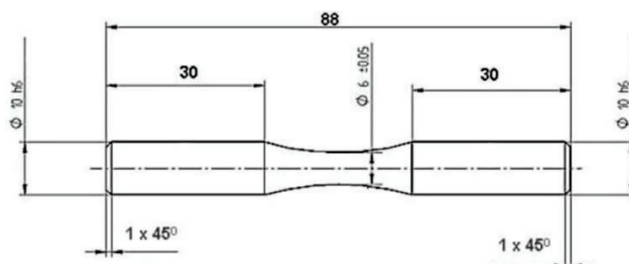


Fig. 2. Dimensional drawing of the fatigue specimen in accordance with the ASTM E466 [14].

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Fatigue experiments

The fatigue curves plotted in Figure 3 correspond to the three different operational conditions listed in Table 1. Given that the as-cast sample had numerous porosities and fractured prematurely, so related S-N curve does not yield a coherent trend that can be represented by a continuous curve.

The measured mechanical properties, including results from tensile, hardness, fatigue tests and fatigue ratio are summarized in Table 2. It should be considered that the fatigue ratio is equivalent to fatigue strength or endurance limit divided by the ultimate tensile strength (UTS).



The fatigue ratio is enhanced by microstructural modifications that improve the material's fatigue resistance. The present results confirm a significant improvement in the fatigue ratio following hot extrusion with a 99% reduction of area, attributable to substantial grain refinement.

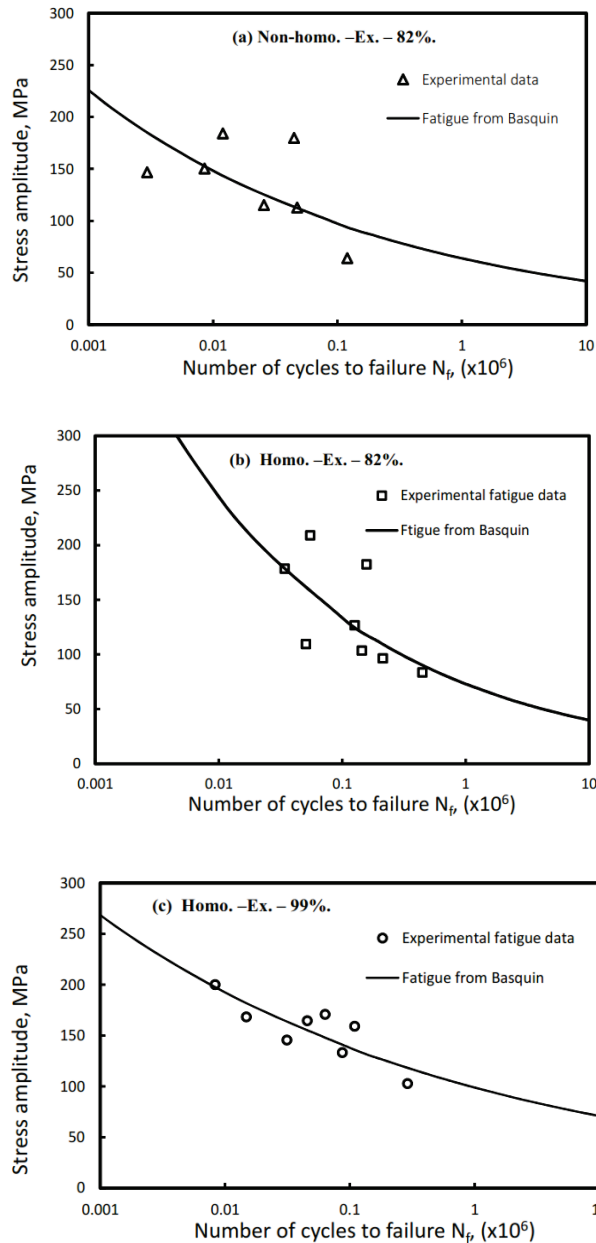


Fig. 3. *S-N* curves are obtained for (a) Non-homo.-Ex.-82%, (b) Homo.-Ex.-82% and (c) Homo.-Ex.-99%.

Table 2. Comparison of mechanical properties of the three conditions under study

Sample name	UTS (MPa)	Microhardness (Hv 0.2) Dewell time 10 s Speed 10 g/s	Fatigue strength at 10 <sup>7</sup> cycles (MPa)	Fatigue ratio
<i>Homo.-Ex.-99%</i>	214	77 ± 5	78 ± 1	0.365
<i>Homo.-Ex.-82%</i>	220	77.3 ± 5	47 ± 1	0.216
<i>Non-homo.-Ex.-82%</i>	217	70.7 ± 5	45 ± 1	0.207
<i>Non-Homo.- As cast</i>	105	45.7 ± 5	-----	-----

### 3.2. Microstructural Evaluation

Grain size is a critical microstructural parameter governing fatigue behavior, as it directly influences the mechanisms of crack initiation and propagation. Grain refinement generally enhances fatigue strength and life by presenting a more effective barrier to dislocation slip band activity and micro-crack advancement, thereby retarding both initiation and propagation stages. To assess this, the microstructures of the as-cast and extruded samples were characterized, as shown in Figure 4 (a-d). Comparative analysis reveals that the one with a 99% reduction in Figure 4 (d) exhibits a significantly finer grain structure and less twin density than its counterpart processed with an 82% reduction in Figure 4 (c). This pronounced refinement is a direct consequence of the greater plastic strain imposed during extrusion, which enhances dynamic recrystallization (DRX) and grain boundary formation. As evidenced by the comparison of Figure 4 c and d, grain refinement occurred with increasing the extrusion ratio. A reduction in grain size is associated with an increase in grain boundaries. Grain boundaries acted as significant barriers to crack propagation, often causing measurable crack deflection and a temporary reduction in striation spacing, thereby enhancing the alloy's fatigue resistance. A finer grain structure which is achieved by a high extrusion ratio 99%, means there are more grain boundaries per unit area of crack path. Each grain boundary forces the crack to slow down and re-orient, consuming more energy and effectively lowering the average crack growth rate ( $da/dN$ ). This is a primary reason why grain refinement through extrusion improves fatigue life. Mechanisms of fatigue crack propagation in the extruded alloy can be analyzed through the fractographic examination of striation formation. While the morphology of fatigue striations was critically governed by the underlying microstructure. It is important to notice how deformation at 400°C (a high temperature for Mg) prior to extrusion would have distinctly different outcomes between  $r=99%$  and  $r=82%$ . At higher strain, the intense deformation provides a massive driving force for DRX. As a matter of fact, the plastic deformation

introduced a high density of dislocations which acted as nucleation sites for new grains during DRX. Also, any deformation twins formed initially are highly unstable at 400°C and will be rapidly consumed as nucleation sites for new, strain-free grains. These events resulted in a fine, equiaxed grain structure in the final extruded product. The grain refinement contributes to increased strength via the Hall-Petch mechanism, while the recrystallized structure enhances ductility and toughness. The final microstructure will be dominated by these recrystallized grains, with very few twins remaining. At lower reduction of area ( $r=82\%$ ), the accumulated strain energy might be insufficient to trigger complete DRX throughout the microstructure. Therefore, it is more likely to retain a fraction of the twins deformation, especially within larger or un-recrystallized grains. These stable twins can act as effective strengthening boundaries.

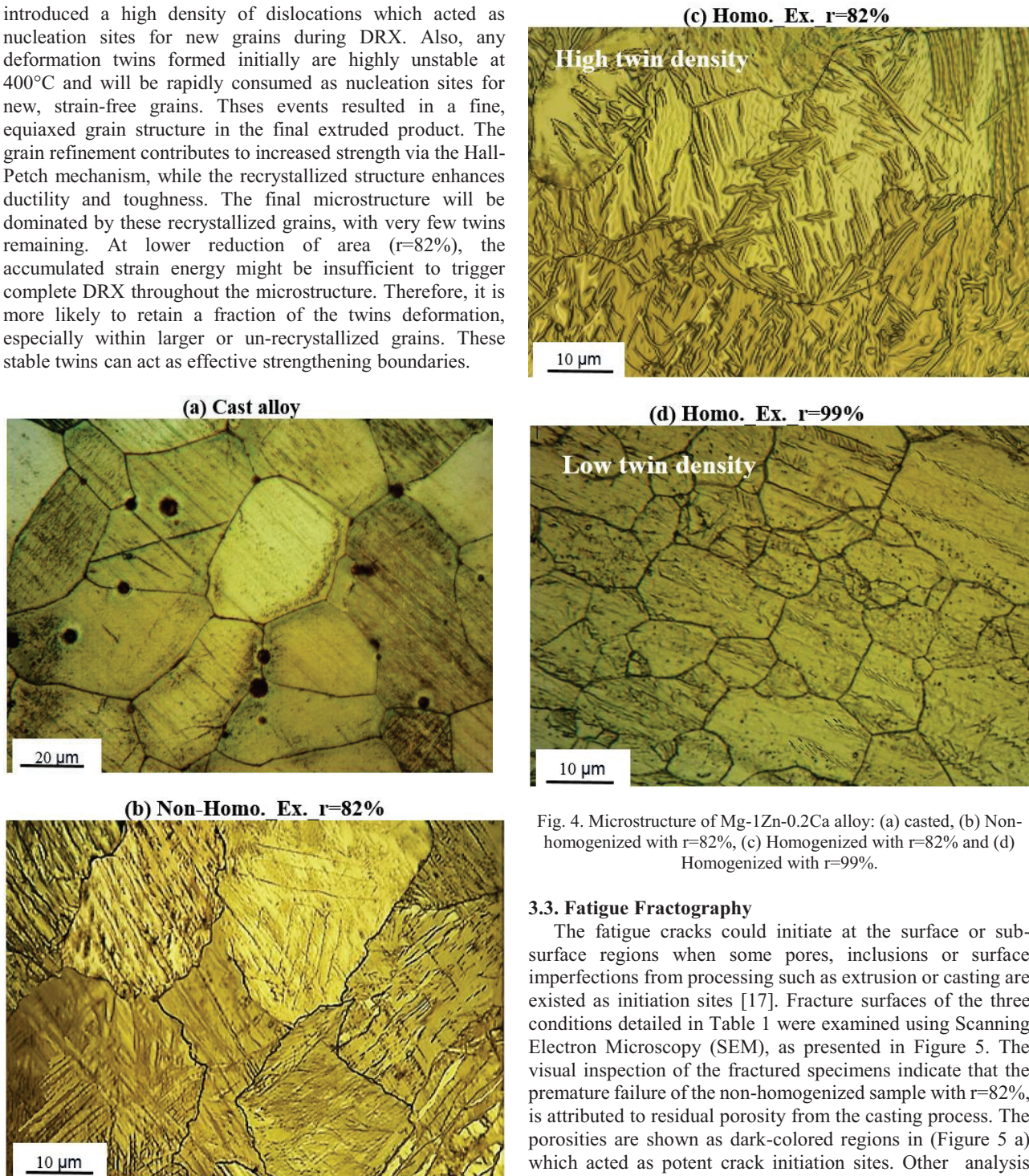


Fig. 4. Microstructure of Mg-1Zn-0.2Ca alloy: (a) casted, (b) Non-homogenized with  $r=82\%$ , (c) Homogenized with  $r=82\%$  and (d) Homogenized with  $r=99\%$ .

### 3.3. Fatigue Fractography

The fatigue cracks could initiate at the surface or sub-surface regions when some pores, inclusions or surface imperfections from processing such as extrusion or casting are existed as initiation sites [17]. Fracture surfaces of the three conditions detailed in Table 1 were examined using Scanning Electron Microscopy (SEM), as presented in Figure 5. The visual inspection of the fractured specimens indicate that the premature failure of the non-homogenized sample with  $r=82\%$ , is attributed to residual porosity from the casting process. The porosities are shown as dark-colored regions in (Figure 5 a) which acted as potent crack initiation sites. Other analysis reveals that the homogenized and extruded samples (Figures 5 b and c) exhibit significantly reduced porosity compared to the non-homogenized counterpart (Figure 5 a). A critical feature

of the fatigue propagation region is the presence of fatigue striations. These fine, parallel lines mark the progressive advancement of the crack front with each loading cycle [17]. In Mg alloys due to their HCP crystal structure, the fatigue striation pattern may not be as perfectly defined as in some FCC structure. The fatigue fracture behavior of FCC and HCP metals is fundamentally divergent due to their inherent crystal structures. FCC metals, like aluminum and copper alloys, exhibit well-defined, distinct fatigue striations due to their numerous slip systems, which facilitate homogeneous plastic deformation at the crack tip. This is resulting in a predictable, non-crystallographic crack path with minimal brittle features. In stark contrast, HCP metals such as magnesium and titanium alloys, display poorly-defined faint striations often intermixed with brittle cleavage facets. It is directly consequenced of their limited slip systems at room temperature. This constraint leads to anisotropic, heterogeneous deformation, forcing the crack to propagate in a highly crystallographic manner along specific planes. Therefore, the fatigue morphology in HCP metals is highly sensitive to grain size and is characterized by a complex mixture of ductile and brittle fracture mechanisms [18].

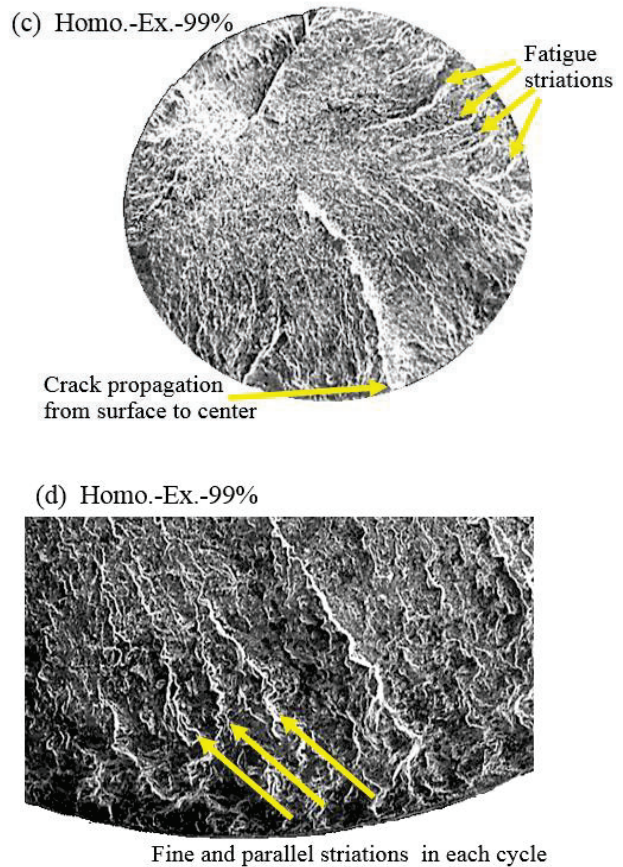
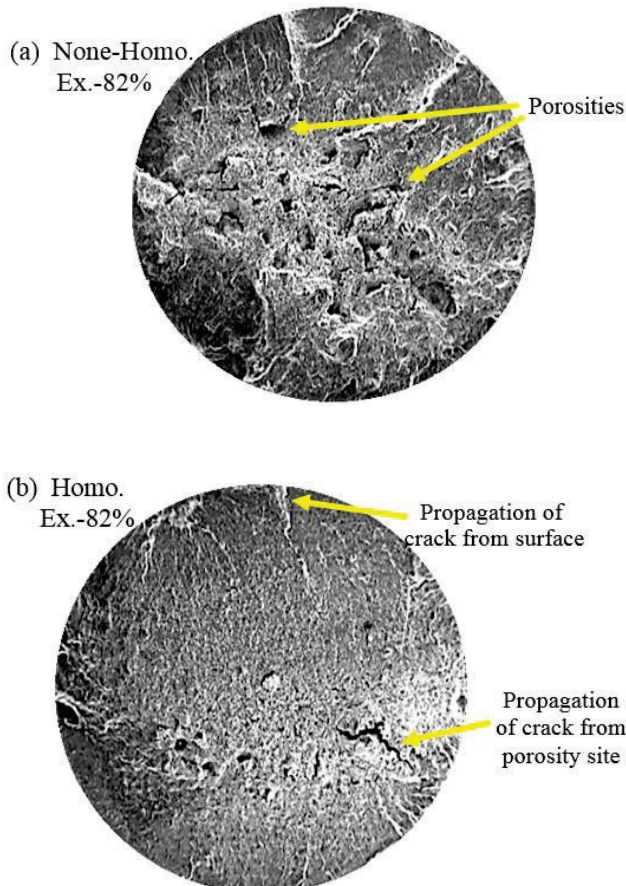


Fig. 5. Fractography of fatigue surface for (a) Non-homo.-Ex.-82% with magnification 12X, (b) Homo.-Ex.-82% with magnification 12X, (c) Homo.-Ex.-99% with magnification 12X and (d) Homo.-Ex.-99% with magnification 50X.

Furthermore, the fractography provides insight into local crack growth behavior. A sudden increase in striation spacing observed in the Homo.-Ex.-82% sample Figure 5 (b) indicates a localized acceleration of the crack growth rate. This transient event is likely caused by the crack encountering a microstructural heterogeneity such as a coarser or softer grains which permitted a more rapid crack advance.

The overall mixed-mode (brittle and ductile) fracture is a direct consequence of the inherent anisotropy of the HCP lattice and the anisotropy that was created by an extrusion processing [19].

#### IV. CONCLUSION

Findings of this study are listed as follows:

1. The thermo-mechanical processing route significantly influences the fatigue performance of the Mg-1Zn-0.2Ca alloy.



The homogenized sample with a higher extrusion ratio ( $r=99\%$ ), yielded a further improvement in the fatigue ratio (0.36). Hot extrusion markedly improved its fatigue performance. This is due to microstructural evaluation (reduction in grain size of as-cast state to hot-extrusion). Consequently, the fatigue strength at  $10^7$  cycles increased to 78 MPa in the extruded condition.

2. The enhancement in the fatigue strength ratio observed with an increase in extrusion ratio from 82% to 99% is a consequence of microstructural refinement. This refinement, achieved through greater accumulated plastic strain, that improves resistance to crack initiation under cyclic loading.

#### ACKNOWLEDGMENT

This work is based upon research funded by Iran National Science Foundation (INSF) under project No.4021954 and Russian Science Foundation (RSF) under project No. 24-43-20015.

#### REFERENCES

- [1]. J. Chen, T. Lili and K. Yang, "Recent advances on the development of biodegradable magnesium alloys: a review." *Journal of Materials Technology* 31, no. 12, pp. 681-688, 2016.
- [2]. J. Albinmousa, "Fatigue of Magnesium-Based Materials", *Book: Magnesium - The Wonder Element for Engineering/Biomedical Applications*, pp: 1-15, 2020.
- [3]. N .E. Dowling, "Mechanical behavior of materials", *Book: 4th edition published by Pearson Education*, chapter 9, pp. 417-424, 2012.
- [4]. S. R. Agnew, "Plastic Anisotropy of Magnesium Alloys". *Journal of Minerals, Metals & Materials Society*, 54(9), pp. 24-25, 2002.
- [5]. D.A. Greeley, H.T. Vo, R.J. McCabe, C.N. Tomé, L. Capolungo, "Twin networks in hexagonal close-packed metals: Morphology, connectivity, and incompatibilities", *Journal of Acta Materialia*, Vol. 286, 2025, DOI:10.1016/j.actamat.2024.120595.
- [6]. H. Somekawa and T. Mukai, "Effect of texture on Hall-Petch relationship in an Mg-Al-Zn alloy", *Journal of Scripta Materialia*, Vol. 68(5), pp. 283-286, 2013.
- [7]. S. Ishihara, S. Taneguchi, H. Shibata, T. Goshima, A. Saiki, "Anisotropy of the fatigue behavior of extruded and rolled magnesium alloys", *International Journal of Fatigue*, Vol. 50, pp. 94-100, ISSN 0142-1123, 2013, DOI:10.1016/j.ijfatigue.2012.02.011.
- [8]. W. Chen , W. Wu ,W. Wang, W. Zhang , X. Liu and Kim, "Adjusting approaches of basal texture for improvement of tension-compression asymmetry in extruded magnesium alloys", *Journal of Materials Research Letters*, Vol. 11(7), pp. 563-570, 2023, DOI: 10.1080/21663831.2023.2189635.
- [9]. A. Rezaei-Baravati, M. Kasiri-Asgarani, H.R. Bakhsheshi-Rad, "Microstructure, Biodegradation and Mechanical Properties of Biodegradable Mg-Based Alloy Containing Calcium for Biomedical Applications. *Journal of Phys Mesomech*, Vol. 26, pp.176-195, 2023, DOI: 10.1134/S1029959923020078.
- [10]. G. Duan, J. Du, L. Song, W. Jin, N. Zou and X. Du, "The microstructure and texture effects on fatigue behavior of AZ31B magnesium induced by pre-strain along radial direction", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 35, pp. 3371-3383, ISSN 2238- 7854, 2025, DOI:10.1016/j.jmrt.2025.02.023.
- [11]. H. Zhang, Z. Xu, L. J. Keeskes, S. Yarmolenko, J. Sankar, "The Effect of Extrusion Temperatures on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-1.3Zn-0.5Ca (wt.%)Alloys" *Journal of Crystals*, 11, 1228, 2021, DOI: 10.3390/cryst11101228.
- [12]. ASTM International, Standard test methods for tension testing of metallic materials (ASTM E8/E8M-22), 2022.
- [13]. ASTM International. Standard practice for conducting force controlled constant amplitude axial fatigue tests of metallic materials (ASTM E466/E466M-15), 2015.
- [14]. ASM International *Handbook*, Fractography, Vol. 12, Chapter "Fatigue Fracture Appearance." 2002.
- [15]. S.Y. Lee, W. Huamiao and A. M. Gharghouri, "Twinning-Detwinning Behavior during Cyclic Deformation of Magnesium Alloy", *Journal of Metals*, Vol. 5, 881-890; 2015, DOI:10.3390/met5020881.
- [16]. H. Bahmanabadi, M. Shamsarjmand, "Modeling of fatigue behavior in pre-corroded AZ31 magnesium alloy", *Journal of Forces in Mechanics*, Vol. 14, 100254, ISSN 2666-3597, 2024, DOI:10.1016/j.finmec.2023.100254.
- [17]. H. O. Fuchs and R. I. Stephens, "Metal Fatigue in Engineering", *Book*, 2nd Edition, Wiley, pp. 29 and 31-33, 2001.
- [18]. Fractography. Vol. 12, *ASM Handbook*, ASM International, pp. 95-96, 103-104, 108-110, 1987.
- [19]. H. Somekawa, T. Mukai, "Effect of grain refinement on fracture toughness in extruded pure magnesium", *Journal of Scripta Materialia*, Vol. 53, Issue 9, pp. 1059-1064, ISSN 1359-6462, 2005, DOI:10.1016/j.scriptamat.2005.07.001.

## تأثیر فرآیند نورد متقاطع بر افزایش استحکام آلیاژ AZ31

علی مولائی<sup>۱</sup>، احمد بهمنی<sup>۲</sup>، رضا علیزاده<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف

۲- دکتر، مهندسی و علم مواد، استادیار پژوهشکده مواد پیشرفته و فناوریهای نو، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران

۳- دکتر، مهندسی و علم مواد، دانشیار دانشگاه صنعتی شریف

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: a.bahmani@irost.ir

## چکیده

در این پژوهش، تأثیر دو روش نورد تک‌جهته و نورد متقاطع بر ریزساختار، بافت و خواص مکانیکی آلیاژ منیزیم AZ31 مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. نمونه‌های آزمایشی با استفاده از فرآیند نورد در دو روش مذکور و در دمای پیش‌گرم ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شدند. نتایج حاصل از بررسی‌های ریزساختاری با میکروسکوپ نوری، آزمون پراش پرتو ایکس و آزمون کشش، بدست آمد. نمونه‌ی نورد متقاطع شده در دمای ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد بهترین عملکرد را از لحاظ استحکام کششی (۳۰۰ مگاپاسکال) و تنش تسلیم (۲۸۱ مگاپاسکال) و نیز ازدیاد طول (۷/۵ درصد) داشته است. به طور کلی تغییر فرآیند به نورد متقاطع در دمای ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد منجر به افزایش خواص مکانیکی آلیاژ AZ31 شده است.

کلمات کلیدی: آلیاژ منیزیمی، نورد متقاطع، استحکام بخشی

## ۱- مقدمه

امروزه آلیاژهای منیزیم کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف همچون خودروسازی، صنایع هوایی و الکترونیک دارد. چگالی پایین، استحکام ویژه بالا نسبت به سختی، پایداری ابعادی، بازیافت آسان و مزایای دیگر فلز منیزیم موجب شده که آلیاژهای این فلز به عنوان یکی از بهترین آلیاژها و مواد مهندسی سبز شناخته بشوند. با این حال ساختار بلوری شش وجهی فشرده این فلز موجب شده است که این فلز در دمای اتاق خواص مکانیکی و قابلیت تغییر شکل پایداری داشته باشد و تولید محصول با خواص بالا و هندسه مشخص چالش برانگیز باشد. از پرکاربردترین آلیاژهای این فلز می‌توان آلیاژ AZ31 را مطرح کرد که در حجم‌های زیاد تولید شده و بسیار در صنایع ذکر شده استفاده شده است و یکی از فرآیندهای تولید آن در حجم بالا استفاده از فرآیند نورد است که فرآیندی آسان، اقتصادی و با تولید بالا است. با وجود آن‌که یکی از روش‌های معمول، نورد تک‌جهته است و از مزایای خوبی برخوردار است اما ویژگی‌هایی همچون ناهمسانگردی موجب شده که این روش در توسعه فناوری آلیاژهای نوردی منیزیم محدودیت ایجاد کند [۱-۳]. یکی از روش‌هایی که امروزه مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته، روش نورد متقاطع می‌باشد که می‌تواند بسته به شرایط فرآیند، تغییراتی در ناهمسانگردی، ریزساختار، بافت بلوری و همچنین توزیع تنش پسماند ایجاد کند [۴]. در فرآیند نورد تک‌جهته ورق در هر پاس نورد در یک جهت ثابت نورد خواهد شد، در حالی که در نورد متقاطع ورق بین هر پاس نورد به اندازه ۹۰ درجه حول محور عمود بر صفحه جهت اولیه نورد چرخانده خواهد شد. مطالعات نشان داده‌اند که نورد متقاطع به طور موثری جهت‌گیری بافت پایه را در آلیاژهای منیزیم تضعیف می‌کند. نورد متقاطع عمدتاً به دلیل یکسان‌سازی تنش‌ها در جهت‌های مختلف و کاهش بافت قوی پایه، بهبود خواص کششی پیوستگی و شکل‌پذیری را ایجاد می‌کند. مطالعات نشان داده‌اند ورق‌های نورد متقاطع دارای ریزساختار یکنواخت‌تر و بافت ضعیف‌تری هستند که به افزایش همسانگردی مکانیکی منجر است [۵، ۶]. در این پژوهش تلاش شده است که خواص مکانیکی بین نورد متقاطع و تک‌جهته روی این آلیاژ مقایسه شود.

## ۲- روش پژوهش

## ۲-۱- ریخته گری

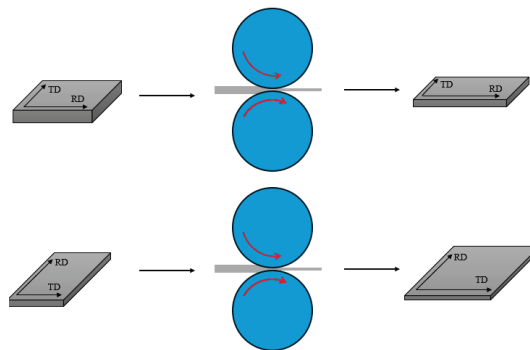
شمش آلیاژ منیزیمی AZ31 شامل ۳ درصد آلومینیوم و یک درصد روی، در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد توسط کوره مقاومتی و تحت حفاظت گاز SF<sub>6</sub> و N<sub>2</sub> ذوب و سپس در قالب‌های تختال که تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد پیش‌گرم شده بودند، ریخته‌گری شد. برای بررسی و تایید درصد عناصر در آلیاژ از دستگاه طیف‌سنجی با دستگاه Metalscan 2500 Series شرکت Arun Technology و استاندارد ASTM B90/B90M استفاده شد.

## ۲-۲- فرآیند

ورق‌های منیزیمی در ابعاد ۷×۵۰×۹۰ میلی‌متر برش داده شده و پس از همگن‌سازی در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۱۲ ساعت، توسط دستگاه نورد با سرعت غلتک ۵ میلی‌متر بر دقیقه، تحت فرآیند نورد تک‌جهته و نورد متقاطع با دمای پیش‌گرم ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. در نورد متقاطع نمونه مطابق شکل (۱) در هر پاس ۹۰ درجه چرخش داده شد. هر نمونه از ضخامت ۷ میلی‌متر به ضخامت ۲.۳ میلی‌متر با کاهش ضخامت ۲۰ درصد به ازای هر پاس رسید. نمونه‌های نورد شده در دمای پیش‌گرم ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت فرآیند نورد تک‌جهته و نورد متقاطع به ترتیب UR و CR نام‌گذاری شدند (جدول ۱).

جدول ۱- نمونه‌ها و فرآیند نمونه‌سازی

نام نمونه	فرآیند	دمای پیش‌گرم (°C)
UR	نورد تک‌جهته	۳۸۰
CR	نورد متقاطع	۳۸۰



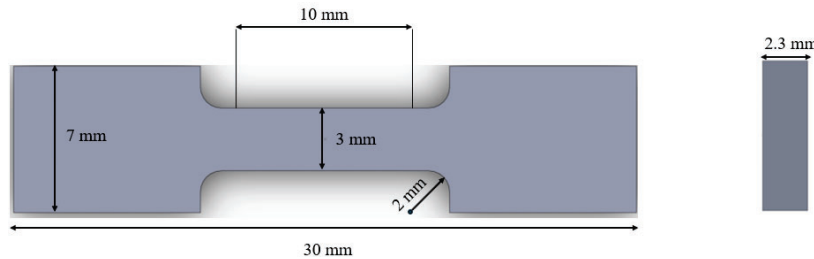
شکل ۱- طرح‌واره فرآیند نورد تک‌جهته و متقاطع.

## ۲-۳- ریزساختار و آزمون‌های مکانیکی

در این پژوهش ریزساختار نمونه‌ها با کمک میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترون روبشی در صفحه حاوی RD-TD، مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها ابتدا با کاغذهای SiC تا اندازه دانه ۵۰۰۰ سنباده زنی و در ادامه با جلاسنج پولیش داده شدند، سپس توسط محلول پیکرال با ترکیب شیمیایی ۵ میلی‌لیتر آب مقطر، ۵ میلی‌لیتر اسید استیک، ۳۵ میلی‌لیتر اتانول و

۲/۱ گرم اسید پیکریک، تحت حکاکی شیمیایی قرار گرفتند. همچنین برای بررسی کیفی بافت نمونه‌ها آزمون XRD روی آن‌ها انجام شد.

نمونه‌های آزمون کشش مطابق شکل ۲ و در جهت RD تهیه و توسط دستگاه STM-۲۰ در دمای اتاق و با نرخ کرنش  $2 \times 10^{-4}$  مورد تست قرار گرفت.



شکل ۲- شکل و ابعاد نمونه تست کشش.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

#### ۱-۳ ترکیب شیمیایی

با توجه به جدول ۲ و استاندارد ASTM B90/B90M می‌توان تایید کرد آلیاژ ریخته‌گری شده، AZ31 است.

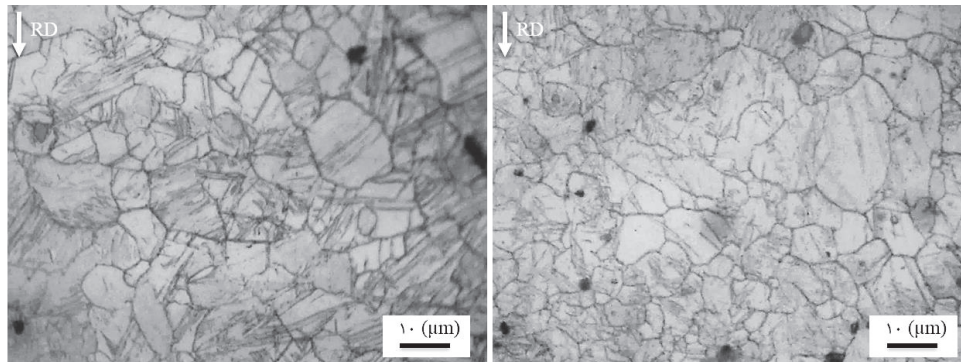
جدول ۲- ترکیب شیمیایی آلیاژ ریخته‌گری شده بر حسب درصد وزنی

Ca	Ni	Si	Mn	Zn	Al	Mg
۰٫۰۳	۰٫۰۳	۰٫۰۸	۰٫۳۳	۰٫۹۲	۲٫۵۸	۹۶٫۰۳

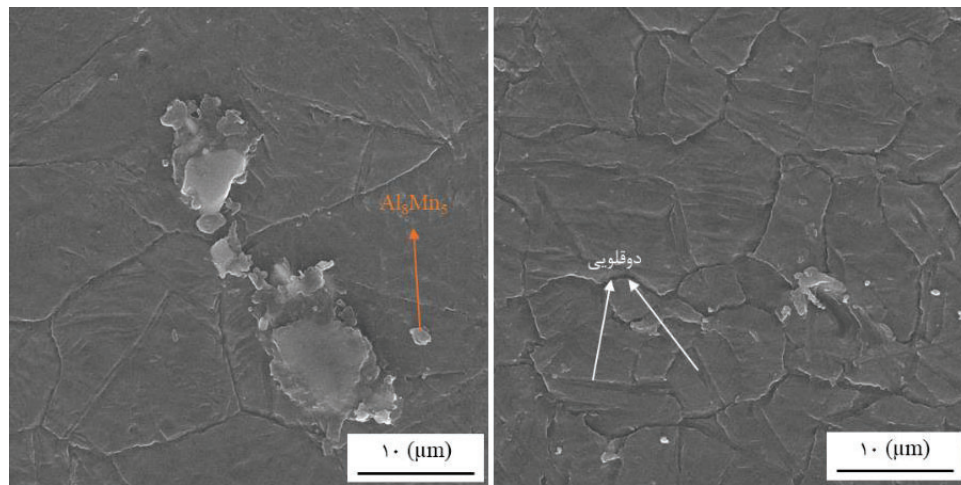
#### ۲-۳ ریز ساختار

در شکل ۳ تصویر میکروسکوپ نوری نمونه‌ها را مشاهده می‌کنید. همان‌طور که در تصویر قابل مشاهده است، نمونه‌ها بیشتر دارای دانه‌های تبلور مجدد شده دینامیکی هستند و نیز تعدادی دانه هم‌محور تغییر شکل داده شده هم دیده شود. همچنین در تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی (شکل ۴) فاز  $Al_8Mn_5$  و نیز دوقلوبی‌ها در ساختار دیده شد. میانگین اندازه دانه‌ها و نیز چگالی دوقلوبی‌ها برای دو نمونه محاسبه و در جدول ۳ آورده شده است. هر دو نمونه به دلیل شرایط یکسان در دمای پيش گرم و میزان درصد کاهش به ازای هر پاس، تقریباً میانگین اندازه دانه یکسانی دارند اما همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، نمونه CR به دلیل اعمال نیرو در دو جهت و ایجاد میدان تنش متوازن‌تر ساختار دانه‌های هم‌اندازه‌تری دارد، در حالی که در نمونه UR، ریزساختار شامل دانه‌های بزرگ (بین ۱۴ تا ۱۸ میکرومتر) در کنار دانه‌های ریز (بین ۱ تا ۳ میکرومتر) می‌باشد. با توجه به ساختار بلوری منیزیم که اشاره شد، اثر میدان‌های تنشی و جهت آن‌ها در فرآیند، بسیار در تعیین ریزساختار و چگالی دوقلوبی‌ها تاثیر گذار است [۷]. فرآیند نورد تک جهت به دلیل اعمال میدان تنش در یک جهت، منجر به جهت گیری دانه‌ها به صفحه پایه می‌شود که برای لغزش نابه‌جایی‌ها در دمای اتاق راحت‌تر است، می‌شود. علاوه بر این، شرایط دمایی فرآیند باعث فعال شدن دیگر سیستم‌های لغزش بلور منیزیم شده و تمایل به ایجاد دوقلوبی در این نمونه

کم می‌شود [۸]. برای نمونه CR میدان تنش در دو جهت به ازای هر دو پاس اعمال می‌شود. این پدیده منجر به تضعیف بافت صفحه پایه نسبت به نورد تک جهته می‌شود. همچنین به دلیل تغییر جهت در هر پاس و اینکه جهت گیری صفحه پایه دانه ها ۹۰ درجه با جهت تغییر فرم اختلاف دارد شرایط لغزش و تغییر شکل را برای نمونه سخت می‌کند به همین دلیل ماده تمایل دارد برای راحت تر شدن تغییر شکل دوقلوبی‌های بیشتری نسبت به حالت تک جهته ایجاد کند [۹]. این پدیده منجر به این می‌شود که چگالی دوقلوبی در CR تقریباً ۱/۵ برابر نمونه UR باشد.



شکل ۳- تصویرهای میکروسکوپ نوری نمونه (الف) UR، (ب) CR.



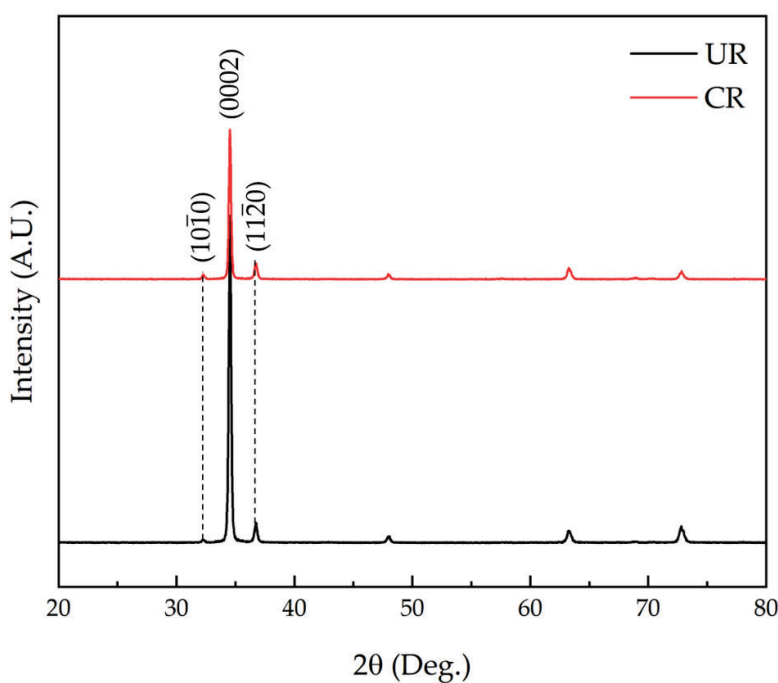
شکل ۴- تصویرهای میکروسکوپ الکترون روبشی نمونه (الف) UR، (ب) CR.

جدول ۳- اندازه دانه نمونه‌ها

نمونه	اندازه دانه (μm)	چگالی خطی مرز دوقلوبی (μm <sup>-1</sup> )
UR	۸,۴±۰,۸	۰,۱۱±۰,۰۳
CR	۹,۷±۰,۹	۰,۱۷±۰,۰۳

### ۳-۳- بافت

شکل ۴ و ۵ به ترتیب نتایج آزمون پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> برای نمونه UR و CR را نشان می‌دهد. قله‌های مربوط به صفحه‌های پایه، منشوری و هرمی در تصویر مشخص شده است. جهت بررسی کمی بافت و مقایسه آن با نمونه‌های دیگر نسبت شدت صفحه پایه به منشوری و هرمی محاسبه شده است. نسبت صفحه پایه به منشوری و هرمی، برای نمونه UR، ۱۰۴/۷ و ۱۶/۲ و برای نمونه CR، ۴۰/۷ و ۹/۷ است. همان طور که پیش‌تر اشاره کردیم، در فرآیند نورد تک جهت به دلیل یک جهت بودن میدان‌های تنش بافت قوی از صفحه پایه مشاهده می‌کنیم، ولی در نورد متقاطع به دلیل تغییر ۹۰ درجه‌ای میدان‌های تنش در هر پاس، بافت تصادفی‌تر شده و نسبت شدت صفحه پایه به دیگر صفحه‌ها کاهش یافته است [۹].



شکل ۵- نتایج تست پراش پرتو ایکس نمونه UR و CR.

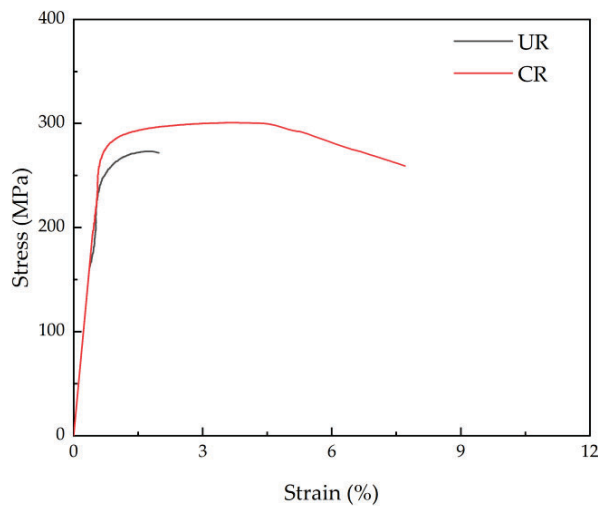
<sup>1</sup> XRD

جدول ۴- مشخصه‌های بافت نمونه‌ها

نمونه	صفحه	نشانه	$2\theta$ (درجه)	نسبت شدت صفحه پایه به صفحه
UR	پایه	(۰۰۰۲)	۳۴٫۵	۱
	منشوری	(۱۰۶۰)	۳۲٫۵	۱۰۴٫۷
	هرمی	(۱۱۴۰)	۳۶٫۵	۱۶٫۲
CR	پایه	(۰۰۰۲)	۳۴٫۵	۱
	منشوری	(۱۰۶۰)	۳۲٫۵	۴۰٫۷
	هرمی	(۱۱۴۰)	۳۶٫۵	۹٫۷

### ۴-۳- خواص مکانیکی

شکل ۶ نتایج آزمون کشش دو نمونه را نشان می‌دهد. نمونه CR دارای تنش تسلیم ۲۸۱ مگاپاسکال و استحکام کششی ۳۰۰ مگاپاسکال و نمونه UR دارای تنش تسلیم ۲۶۲ مگاپاسکال و استحکام کششی ۲۷۳ مگاپاسکال است (جدول ۵). انجام فرآیند نورد متقاطع بافت تضعیف شده که منجر به انعطاف‌پذیری خوب شده است [۹]. همچنین افزایش چگالی دوقلوبی‌ها در ساختار باعث شده است که این دوقلوبی‌ها به عنوان مرزهای کوچک عمل کرده و مانعی برای حرکت نابجایی‌ها و افزایش استحکام شود [۷]. نتیجه این تحولات ریز ساختاری منجر به آن شده است که نمونه CR استحکام و انعطاف‌پذیری بهتری نسبت به نمونه UR داشته باشد.



شکل ۶- منحنی تنش-کرنش نمونه‌ها

جدول ۵- خواص فیزیکی نمونه‌ها

نمونه	تنش تسلیم (مگاپاسکال)	استحکام کششی (مگاپاسکال)	ازدیاد طول (درصد)
UR	262	273	5
CR	281	300	5



$۱,۶۴ \pm ۰,۴۸$	$۲۶۹ \pm ۶$	$۲۶۰ \pm ۲$	UR
$۵,۳۰ \pm ۳,۴۲$	$۲۸۳ \pm ۲۱$	$۲۷۴ \pm ۱۰$	CR

#### ۴- مراجع

- 1- Shen, T., et al., *The improvement on mechanical anisotropy of AZ31 magnesium alloy sheets by multi cross-rolling process*. Journal of Alloys and Compounds, 2023. 963: p. 171252.
- 2- Xu, T., et al., *Overview of advancement and development trend on magnesium alloy*. Journal of Magnesium and Alloys, 2019. 7(3): p. 536-544.
- 3- Young, J.P., et al., *The effect of hot rolling on the microstructure, texture and mechanical properties of twin roll cast AZ31Mg*. Journal of Materials Processing Technology, 2015. 216 :p. 315-327.
- 4- Davim, J.P., *Modern manufacturing engineering*. 2015: Springer.
- 5- Ning, F., et al., *Experimental Evaluation on the Microstructural and Mechanical Response of Ce Microalloying AZ31 Fabricated by Multi-Pass Unidirectional and Cross Rolling after TRC*. Crystals, 2023. 13(5): p. 841.
- 6- Fan, Q., et al., *Analysis of hot rolling routes of AZ31B magnesium alloy and prediction of tensile property of hot-rolled sheets*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2017. 32(2): p. 451-458.
- 7- Shah, S., et al., *Twinning aspects and their efficient roles in wrought Mg alloys: A comprehensive review*. Journal of Magnesium and Alloys, 2024. 12(6): p. 2201-2230.
- 8- Ma, Z.-C., et al., *The plastic deformation mechanisms of hcp single crystals with different orientations: Molecular dynamics simulations*. Materials, 2021. 14(4): p. 733.
- 9- Rout, M., S.K. Pal, and S.B. Singh, *Cross rolling: a metal forming process*, in *Modern manufacturing engineering*. 2015, Springer. p. 41-64.

## بررسی رفتار زیست تخریب پذیری آلیاژ Mg-Ca-Mn در اثر افزودن مقادیر مختلف Zn با استفاده از فرایند نورد گرم

مجتبی عباسی<sup>۱</sup>، دکتر احمد بهمنی<sup>۲</sup>، دکتر روح الله توکلی<sup>۳</sup>

۱۱ - کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی شریف

۲ - دکترای مهندسی و علم مواد، استادیار پژوهشکده مواد و انرژی نو سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

۳ - دکترای مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف، دانشیار مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف

### چکیده

منیزیم، یک عنصر موجود در بدن انسان، دارای خواص مطلوب برای استفاده به عنوان یک ایمپلنت پزشکی زیست تخریب پذیر است. اخیراً استفاده از فلزات آلیاژی با قابلیت تخریب شونده برای کاربردهای پزشکی افزایش یافته است. منیزیم به عنوان یک آلیاژ زیست تخریب پذیر دارای خواص شگفت‌انگیزی مانند مدول الاستیک نزدیک به استخوان، خواص مکانیکی و زیست‌سازگاری مطلوبی است که بسیار نزدیک به خواص استخوان بدن انسان می‌باشد و به بازسازی و ترمیم آن کمک می‌کند. با این حال، نرخ خوردگی بالا آلیاژهای منیزیم منجر به از دست دادن زود هنگام یکپارچگی خواص مکانیکی می‌شود و از نظر بالینی کاربرد آنها را در قطعات حامل بار محدود می‌کند. علاوه بر این، شکل پذیری کم آلیاژهای منیزیم مانع اصلی کاربرد تجاری آن شده است. در این پژوهش تلاش بر این است که با افزودن مقادیر مناسبی از Zn به آلیاژ Mg-Mn-Ca و انجام عملیات ترمومکانیکی شامل نورد گرم بتوانیم ریزساختار را از طریق کنترل کسر حجمی و نوع رسوب، شکل، ابعاد و توزیع آن درون آلیاژ، بهبود داده شود، زیرا که تغییر در ریزساختار بر روی رفتار خوردگی اثر گذار هستند.

**کلمات کلیدی:** ایمپلنت‌های منیزیمی، فلزات زیست تخریب پذیر، یکپارچگی خواص مکانیکی، تغییر شکل پلاستیک

### ۱- مقدمه

بیش از ۲۰۰ سال پس از کشف اولین عنصر منیزیم توسط آقای همفری دیوی<sup>۱</sup>، توجه به آلیاژهای پایه منیزیم به عنوان مواد زیستی در دهه گذشته توسط دانشمندان این عرصه و توسعه‌دهندگان وسایل پزشکی افزایش یافته است. در دهه‌های اول قرن بیستم، منیزیم به طور گسترده برای چندین کاربرد پزشکی بررسی شد، اما با ظهور و پذیرش فولادهای ضدزنگ به عنوان کاشتهای فلزی، این علاقه در دوره پس از جنگ جهانی دوم به کاهش یافت. جذابیت یک فلز سبک با خواص مکانیکی مناسب برای بسیاری از کاربردها توجه‌ها را به آلیاژهای منیزیم در صنایع خودروسازی و هوافضا جلب کرد. این علاقه به رشد سریع آلیاژهای پایه منیزیم برای کاربردهای پزشکی منجر شد. اواخر دهه ۱۹۹۰ شروع تحقیقات قابل توجهی در مورد ایده استفاده از مواد فلزی قابل جذب در ایمپلنت‌ها بود. اگرچه مفهوم ایمپلنت‌های موقت برای مواد پلیمری در بسیاری از حوزه‌های کاربردی به طور گسترده پذیرفته و اعمال شده است، اما این مفهوم برای مواد فلزی که به دلیل مقاومت در برابر خوردگی انتخاب شده‌اند، کمتر مورد بهره برداری قرار گرفته است. [1].

دو نوع اصلی ایمپلنت وجود دارد: دائمی و موقت. ایمپلنت‌های دائمی برای ماندن در بدن برای بقیه عمر بیمار طراحی شده‌اند. این ایمپلنت‌ها معمولاً از موادی مانند تیتانیوم یا فولاد ضد زنگ ساخته می‌شوند که به دلیل استحکام، دوام و زیست‌سازگاری

<sup>1</sup> Sir Humphry Davy

شناخته شده‌اند. این مواد غیر واکنش‌زا هستند، به این معنی که با بافت‌های اطراف واکنش نمی‌دهند و توسط بدن جذب نمی‌شوند. در نتیجه، ایمپلنت‌های دائمی در کاربردهایی که پایداری و دوام بلندمدت مورد نیاز است، به کار می‌روند اما نتایج نامطلوبی مانند محافظت از تنش<sup>۲</sup> به دلیل ناهمبندی مقادیر مدول الاستیسیته و آزادسازی یون‌های فلزی عناصر بالقوه سمی از جمله Ni، Cr و V را نشان می‌دهند. به همین دلیل، عملیات جراحی ثانویه برای جلوگیری از مواجهه طولانی مدت بدن با محتوای سمی ایمپلنت‌ها معمولاً اجتناب‌ناپذیر می‌شود. از سوی دیگر، ایمپلنت‌های موقت برای حذف از بدن پس از یک دوره کوتاه استفاده یا به تدریج جذب شدن توسط بدن طراحی شده‌اند تا زمانی که فرآیند بهبودی کامل شده باشد. این ایمپلنت‌ها معمولاً در کاربردهایی که بدن به طور طبیعی خود را بهبود می‌دهد، مانند جراحی‌های ارتوپدی یا در برخی کاربردهای قلبی-عروقی استفاده می‌شوند. ایمپلنت‌های موقت از انواع مختلف مواد از جمله پلیمرها، سرامیک‌ها و فلزات ساخته می‌شوند. انتخاب ماده بستگی به کاربرد خاص دارد، زیرا هر ماده دارای مجموعه‌ای از خواص و ویژگی‌های خاص خود است. مواد زیست‌تخریب‌پذیر در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. یکی از این مواد منیزیم است، فلزی زیست‌تخریب‌پذیر با ترکیبی منحصر به فرد از ویژگی‌هایی که آن را به گزینه‌ای جذاب برای کاربردهای ایمپلنت موقت تبدیل می‌کند. منیزیم فلزی سبک با چگالی مشابه با استخوان انسان است. منیزیم همچنین زیست‌سازگار است، به این معنی که پاسخ ایمنی مضر یا واکنش نامطلوب دیگری در بدن ایجاد نمی‌کند و بنابراین می‌تواند به طور ایمن در کاربردهای پزشکی استفاده شود (جدول ۱). برخلاف ایمپلنت‌های دائمی ساخته شده از موادی مانند تیتانیوم یا فولاد ضد زنگ که برای مدت طولانی در بدن باقی می‌مانند، منیزیم توانایی تجزیه طبیعی در بدن را دارد و به یون‌های منیزیم بی‌ضرر تبدیل می‌شود. این ویژگی به حذف نیاز به جراحی ثانویه برای برداشتن ایمپلنت‌ها پس از انجام وظیفه‌شان کمک می‌کند و بنابراین خطر، عوارض و هزینه کلی درمان را کاهش می‌دهد [2].

جدول ۱: مزایای منیزیم برای کاربردهای زیست پزشکی [3].

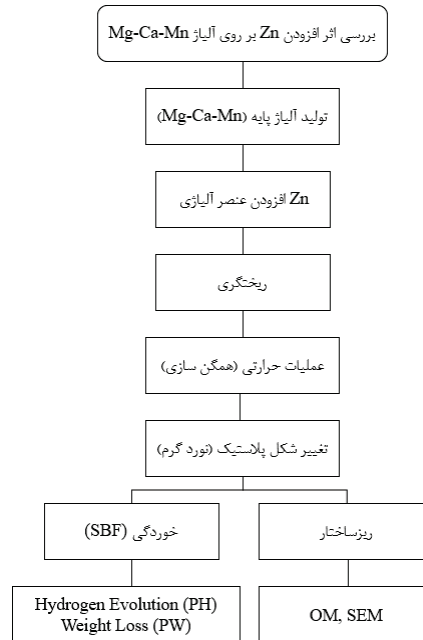
ویژگی	شرح
چگالی و مدول الاستیک کم	تراکم و مدول الاستیک مشابه استخوان قشر مغز است.
ماشین کاری	به راحتی می‌توان به ابعاد پایدار دست یافت و به راحتی اشکال پیچیده قابل تبدیل است.
محافظت از تنش <sup>۲</sup>	مدول الاستیک منیزیم بسیار نزدیک به استخوان است
زیست‌سازگاری	منیزیم زیست‌سازگار است و نشان داده شده است که عملکرد استخوان زایی دارد.
تجزیه پذیری	منیزیم در نهایت به طور کامل در بدن تجزیه می‌شود که برای بیمار مفید است.
استحکام ویژه بالا	نسبت استحکام به وزن تقریباً ۳۵-۲۶۰ کیلونیوتن بر کیلوگرم است.

## ۲- روش پژوهش

در کار حاضر پژوهش با توجه به شکل ۱ انجام می‌گیرد. در ابتدا آلیاژ حاوی کلسیم و منگنز در کوره مقاومتی تحت حفاظت گاز SF<sub>6</sub>/CO<sub>2</sub> آلیاژ سازی شد. سپس با اضافه کردن چهار درصد وزنی متفاوت از روی (۰، ۱، ۲، ۴ درصد) به این آلیاژ، چهار آلیاژ جدید تولید شد که از این پس به آنها آلیاژهای توسعه یافته گفته می‌شود. ریخته‌گری و آلیاژ سازی در این پژوهش به

<sup>2</sup> Stress shielding

در قالب فولادی و توسط همزن در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد انجام گرفت. پس از ریخته‌گری و آلیاژ سازی، شمش‌ها به قطعات کوچک‌تر تقسیم شدند. عملیات همگن‌سازی در کوره‌ی الکتریکی روی این قطعات به مدت ۱۲ ساعت و در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد و سپس نورد گرم روی قطعات همگن‌شده توسط دستگاه نورد، با شرایط پیش‌گرم در دمای ۳۴۰ درجه سانتی‌گراد و با درصد کاهش ۱۰ درصد در هر مرحله انجام شد تا قطعات به ضخامت نهایی ۲ میلی‌متر برسند [4].



شکل ۱: نقشه راه پژوهش

برای بررسی درصد عناصر موجود در آلیاژهای توسعه یافته، آزمون طیف سنجی نشر جرقه‌ای<sup>۳</sup> (کوانتومتری) با استفاده از دستگاه Metal Scan Arun Technology Series 2500 روی آلیاژهای ریخته‌گری انجام شد. برای بررسی ریزساختار آلیاژها، نمونه‌هایی از قطعات نوردی، تهیه شدند و تا مش ۵۰۰۰ سنباده‌زنی شده و سپس با استفاده از خمیر پولیش آماده سازی و در نهایت توسط محلول<sup>۴</sup> پیکرال تحت حکاکی شیمیایی<sup>۵</sup> قرار گرفتند. برای بررسی دقیق‌تر ریزساختار، فازها و دانه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۶</sup> برای تصویر برداری استفاده شد. برای بررسی رفتار خوردگی آلیاژها، از آزمون‌های کاهش وزن، آزادسازی هیدروژن استفاده شد. برای آزمون آزادسازی هیدروژن و کاهش وزن، نمونه‌های تهیه شده پس از اندازه‌گیری دقیق ابعاد و وزن، به مدت ۱۴ روز در محلول شبیه ساز بدن که در جدول ۲ نشان داده شده است در دمای

<sup>3</sup> Spark Emission Spectrometry

<sup>4</sup> Etchant

<sup>5</sup> Etch

<sup>6</sup> Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

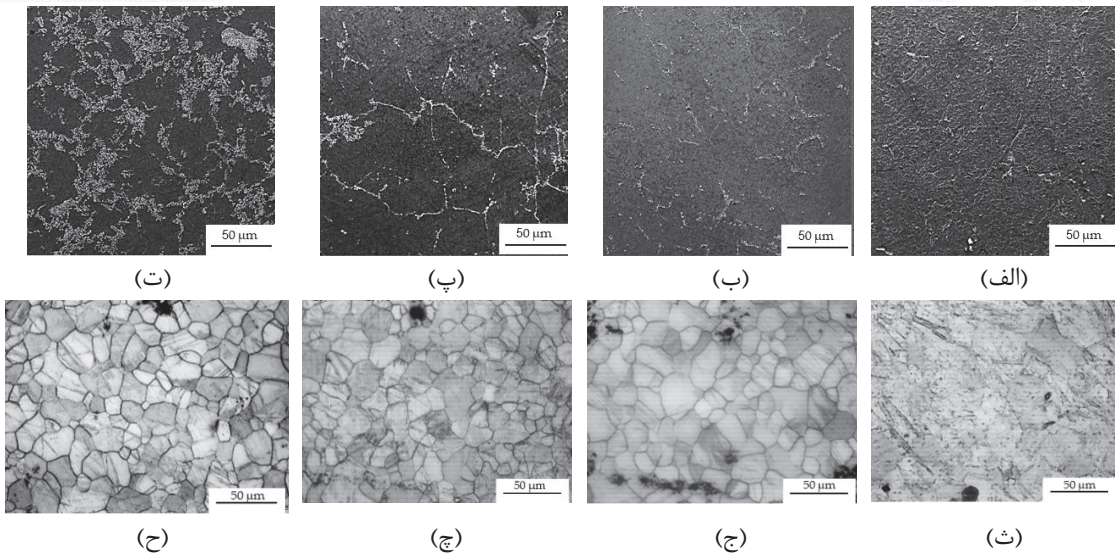
۳۷ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند. پس از پایان غوطه‌وری، محصولات خوردگی با استفاده از محلول کرومات و نیترات نقره برداشته شدند و وزن نمونه‌ها مجدداً اندازه‌گیری شد [5].

جدول ۲: ترکیبات محلول شبیه ساز بدن

شماره	نمک‌ها	مقدار
۱	NaCl	۸/۰۳۵ گرم
۲	NaHCO <sub>3</sub>	۰/۳۵۵ گرم
۳	KCl	۰/۲۲۵ گرم
۴	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -3H <sub>2</sub> O	۰/۲۳۱ گرم
۵	MgCl <sub>2</sub> -6H <sub>2</sub> O	۰/۳۳۱ گرم
۶	1.0M-HCl	۳۹ میلی‌لیتر
۷	CaCl <sub>2</sub>	۰/۲۹۲ گرم
۸	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۰/۰۷۲ گرم
۹	Tris	۶/۱۱۸ گرم
۱۲	1.0M-HCl	۰ تا ۵ میلی‌لیتر

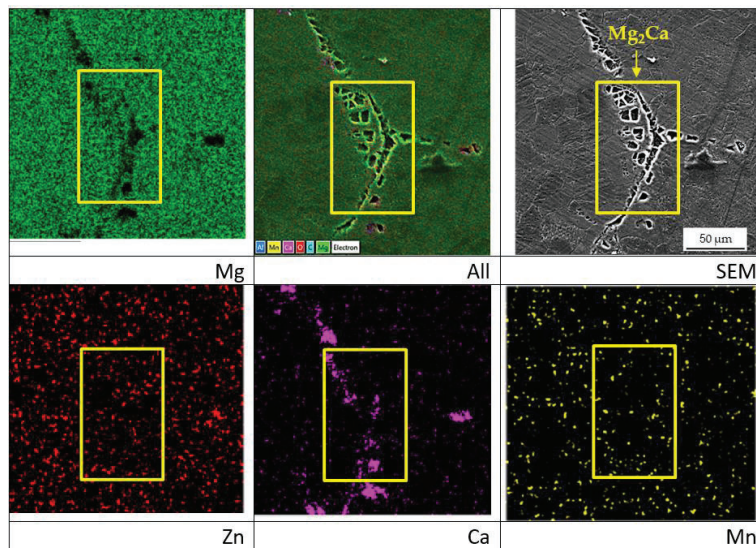
### ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج شکل ۲ مشاهده می‌شود که افزایش درصد روی موجب کاهش اندازه دانه و افزایش مقدار فازهای ثانویه در آلیاژهای توسعه‌یافته می‌شود. این رفتار ناشی از نقش روی در کنترل رشد دانه‌ها است. حضور روی سبب کاهش سرعت مهاجرت مرزدانه‌ها و ایجاد رسوبات ریز در مرزدانه‌ها می‌شود که از طریق پدیده Zener pinning مانع از رشد بیش از حد دانه‌ها می‌گردند. همچنین حل شدن روی در زمینه منیزیمی و افزایش انرژی ذخیره‌شده در مرزدانه‌ها موجب تسهیل جوانه‌زنی و در نتیجه ریزدانه‌سازی می‌شود. چنین اثراتی در بسیاری از سیستم‌های Mg-Zn گزارش شده‌اند و با یافته‌های این تحقیق سازگار هستند [6].

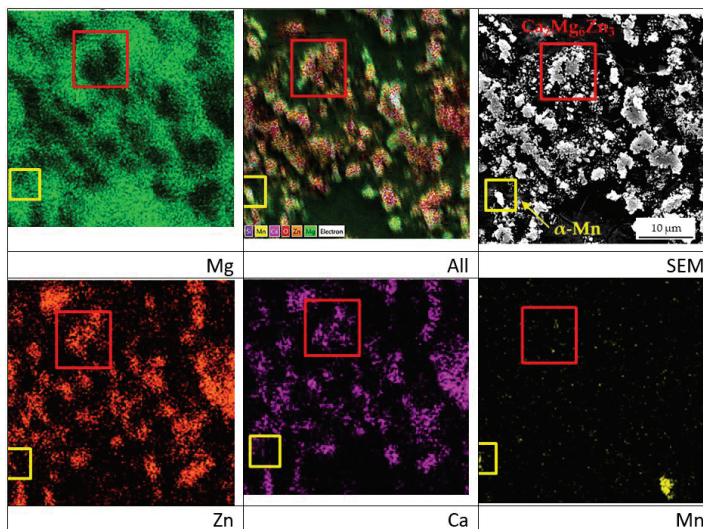


شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی و نوری از ریزساختار آلیاژهای توسعه داده شده قبل و بعد از حکاکی شیمیایی، (الف و ت) بدون روی، (ب و ج) ۱.۰ درصد روی، (پ و چ) ۲.۰ درصد روی و (ت و ح) ۴.۰ درصد روی

فازهای شناسایی شده در آلیاژهای مورد بررسی شامل فازهای  $Mg_2Ca$ ،  $\alpha-Mn$  و  $Ca_2Mg_6Zn_3$  هستند که در شکل‌های ۳ و ۴ ارائه شده‌اند. مطابق تصاویر شکل ۳، فاز  $Mg_2Ca$  در اثر حکاکی شیمیایی به طور کامل حذف می‌شود که بیانگر رفتار آندی این فاز نسبت به زمینه منیزیمی است. اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی میان  $Mg_2Ca$  و ماتریس  $Mg$  موجب می‌شود این فاز به‌عنوان ناحیه‌ای فعال‌تر سریع‌تر در محیط خورنده حل شود. این موضوع از دیدگاه خوردگی اهمیت دارد، زیرا حضور مقدار قابل توجهی از  $Mg_2Ca$  معمولاً سبب تشدید خوردگی موضعی در آلیاژهای  $Mg-Ca$  می‌شود [7].



شکل ۳: شناسایی فاز در  $Mg_2Ca$  آلیاژهای توسعه یافته



شکل ۴: شناسایی فاز  $\alpha$ -Mn و  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  در آلیاژهای توسعه یافته

بر اساس نتایج به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی که در جدول ۳ نیز ارائه شده است، با افزایش مقدار روی، درصد فاز  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  کاهش می‌یابد و در مقابل مقدار فاز  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  افزایش پیدا می‌کند. این پدیده به دلیل تغییر تعادل ترمودینامیکی در سیستم  $\text{Mg-Ca-Zn}$  است. روی تمایل بیشتری برای تشکیل ترکیبات پایدار با کلسیم دارد و بنابراین با افزایش مقدار آن، بخشی از کلسیم که قبلاً در ترکیب  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  حضور داشت، وارد ساختار  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  می‌شود. در نتیجه، افزایش روی باعث تبدیل تدریجی  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  به  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  می‌شود. این رفتار در مطالعات پیشین نیز گزارش شده و با دیگرام فاز  $\text{Mg-Ca-Zn}$  مطابقت دارد [8].

جدول ۳: اندازه دانه و درصد فازهای ثانویه در آلیاژهای توسعه یافته

درصد روی	میانگین اندازه دانه	میانگین کسر حجمی
۰.۰	۲۰	$۲/۰ \pm ۰/۵$
۱.۰	۱۸	$۷/۰ \pm ۰/۳$
۲.۰	۱۴	$۸/۰ \pm ۰/۳$
۴.۰	۱۵	$۱۳/۰ \pm ۰/۶$

از نظر الکتروشیمیایی نیز تغییر ساختار فازی اهمیت دارد. فاز  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  دارای پتانسیل آندی قابل توجهی نسبت به زمینه است و باعث تسریع رفتار خوردگی می‌شود، در حالی که فاز  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  پتانسیل نزدیک‌تری به ماتریس منیزیمی دارد و بنابراین رفتار گالوانیکی کمتری ایجاد می‌کند. به همین دلیل، کاهش  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  و افزایش  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  می‌تواند منجر به کاهش خوردگی موضعی و تغییر مکانیزم انحلال از حالت شدید و آندی، به حالت پایدارتر و کنترل‌شده‌تر شود. این پدیده با نتایج خوردگی گزارش شده در آلیاژهای حاوی روی نیز سازگاری دارد. در مجموع، تغییرات ریزساختاری ناشی از افزودن روی،

شامل ریزدانه‌سازی، افزایش رسوبات ثانویه، کاهش فازهای آندی و تشکیل فازهای پایدارتر، نقش تعیین‌کننده‌ای در بهبود رفتار خوردگی آلیاژهای Mg-Ca-Mn دارد و پیوند روشنی بین ساختار فازی و عملکرد خوردگی ایجاد می‌کند [9].

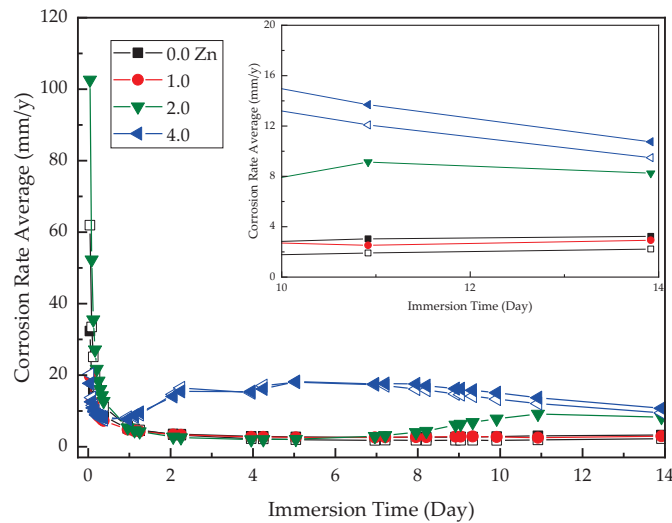
جدول ۴: نتایج خوردگی آلیاژهای توسعه یافته از آزمون کاهش وزن در محلول شبیه سازی بدن پس از ۱۴ روز.

درصد روی	۰.۰	۱.۰	۲.۰	۴.۰
نرخ زیست تخریب پذیری (میلی‌متر بر سال)	۵/۳±۱/۱	۳/۷±۰/۳	۴/۸±۰/۵	-

جدول ۵: نتایج خوردگی آلیاژهای توسعه یافته از آزمون آزادسازی هیدروژن در محلول شبیه سازی بدن پس از ۱۴ روز.

درصد روی	۰.۰	۱.۰	۲.۰	۴.۰
نرخ زیست تخریب پذیری (میلی‌متر بر سال)	۲/۴±۰/۵	۲/۳±۰/۲	۸/۸±۰/۴	۱۲/۸±۰/۸

در جداول ۴ و ۵، به ترتیب نرخ خوردگی بر اساس آزمون کاهش وزن و آزمون آزادسازی هیدروژن آورده شده است که در آن آلیاژ Mg-Ca-Mn با مقادیر مختلف عنصر روی (۰، ۱، ۲، ۴ درصد وزنی) در طول زمان غوطه‌وری مقایسه شده است. با توجه به نتایج آزمون آزاد سازی هیدروژن میتوان دریافت که در همه نمونه‌ها نرخ ز در روزهای ابتدایی بسیار بالا است، که این رفتار معمول در آلیاژهای منیزیم است و ناشی از فعال بودن سطح آزاد، نبود لایه پایدار خوردگی و انحلال سریع اولیه می‌باشد. با گذشت زمان، همه منحنی‌ها افت شدیدی را نشان می‌دهند که بیانگر تشکیل نسبی لایه‌های هیدروکسید محافظ است [10]. تأثیر مقدار روی نشان می‌دهد که افزودن مقدار کم روی (نزدیک ۱ درصد) باعث کاهش محسوس نرخ خوردگی در کل دوره غوطه‌وری شده و پایدارترین رفتار را ارائه می‌دهد. برای ۲ درصد روی، رفتار متوسط مشاهده می‌شود؛ نرخ خوردگی اولیه بسیار بالا است ولی سپس با تشکیل محصولات خوردگی پایدارتر، کاهش می‌یابد و در میان‌مدت افزایش‌های کوچک دیده می‌شود که ممکن است به تخریب موضعی لایه محافظ نسبت داده شود. اما افزودن ۴ درصد Zn موجب بدتر شدن رفتار خوردگی می‌شود؛ منحنی مربوطه نرخ خوردگی بالاتری را در اکثر زمان‌ها دارد و حتی پس از مرحله اولیه، نوسانات مشخص و مقادیر بالایی را نشان می‌دهد. این می‌تواند به دلایلی مانند رسوب فازهای ثانویه بر روی، یا تشکیل ریزسلول‌های گالوانیکی نسبت داده شود که از پایداری لایه محافظ می‌کاهد. به‌طور کلی، به نظر می‌رسد افزایش روی تا حدود ۱ درصد می‌تواند عملکرد خوردگی آلیاژ Mg-Ca-Mn را بهینه کند، اما افزایش بیش از حد آن (۴ وزنی) اثر معکوس داشت و نرخ خوردگی را به مراتب افزایش داد.



شکل ۵: نمودار رفتار خوردگی نسبت به زمان برای آلیاژهای توسعه داده شده

#### ۴- مراجع

- [1] G. L. Song, *Corrosion of magnesium alloys*. 2011. doi: 10.1533/9780857091413.
- [2] S. Seetharaman, D. Sankaranarayanan, and M. Gupta, "Magnesium-Based Temporary Implants: Potential, Current Status, Applications, and Challenges," *J. Funct. Biomater.*, vol. 14, no. 6, p. 324, Jun. 2023, doi: 10.3390/jfb14060324.
- [3] T. Zhang, W. Wang, J. Liu, L. Wang, Y. Tang, and K. Wang, "A review on magnesium alloys for biomedical applications," *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 10, no. August, pp. 1–25, 2022, doi: 10.3389/fbioe.2022.953344.
- [4] A. Bahmani, S. Arthanari, and K. S. Shin, "Improvement of corrosion resistance and mechanical properties of a magnesium alloy using screw rolling," *J. Alloys Compd.*, vol. 813, p. 152155, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152155.
- [5] T. K. Å and H. Takadama, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? \$," vol. 27, pp. 2907–2915, 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
- [6] Q. Chen *et al.*, "The mechanisms of grain growth of Mg alloys: A review," vol. 10, pp. 2384–2397, 2022, doi: 10.1016/j.jma.2022.09.001.
- [7] A. Incesu and A. Gungor, "Mechanical properties and biodegradability of Mg–Zn–Ca alloys: homogenization heat treatment and hot rolling," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 31, no. 12, p. 123, Dec. 2020, doi: 10.1007/s10856-020-06468-5.
- [8] T. Avey, D. Cho, J. Zhang, J. Miao, D. Dean, and A. A. Luo, "Materialia Determining critical Zn / Ca atomic ratio and its role in mechanical and corrosion properties of biodegradable Mg–Ca–Zn–Mn alloys," *Materialia*, vol. 37, no. August, p. 102203, 2024, doi: 10.1016/j.mtla.2024.102203.
- [9] A. Bahmani, S. Arthanari, and K. S. Shin, "Formulation of corrosion rate of magnesium alloys using microstructural parameters," *J. Magnes. Alloy.*, vol. 8, no. 1, pp. 134–149, 2020, doi: 10.1016/j.jma.2019.12.001.
- [10] A. Bahmani, S. Arthanari, and K. S. Shin, "Achieving a high corrosion resistant and high strength magnesium alloy using multi directional forging," *J. Alloys Compd.*, vol. 856, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.158077.
- [11] B. Zhang, Y. Hou, X. Wang, Y. Wang, and L. Geng, "Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg–Zn–Ca biomedical alloys with different compositions," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 31, no. 8, pp. 1667–1673, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.msec.2011.07.015.



## Comparative Study of Iron Ore Reduction by Volatile Matter from Non-Coking Coal and Walnut Shell: Part II: Kinetic Analysis

S.M. Moosavi-Nezhad<sup>1\*</sup>, Hannane Hajimohammadi<sup>2</sup>, Vida Noorzad<sup>2</sup>, Leila Rahimi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Assistant Professor, Metallurgy and Materials Engineering, Engineering Faculty, University of Gonabad

<sup>2</sup> Undergraduate student, Metallurgy and Materials Engineering, Engineering Faculty, University of Gonabad

\*(mohsenmoosavi@gonabad.ac.ir)

**Abstract-** This study investigates the reduction of iron ore pellets using walnut shell and non-coking coal as inexpensive reductants. Experiments were conducted at 1:1 and 2:1 reductant-to-ore ratios and temperatures up to 900 °C. Maximum reduction degrees of 48% (walnut shell) and 64% (nut coke) were achieved at the higher ratio, which are lower than thermodynamic predictions due to kinetic and operational limitations. Kinetic analysis using the shrinking core model identified ash-layer diffusion as the rate-controlling step, with activation energies ranging from 167 to 220 kJ/mol, consistent with diffusion-controlled heterogeneous reduction. The results highlight the potential and constraints of biomass reductants in direct ironmaking processes.

**Keywords** – Reduction Degree, Walnut Shell, Non-coking Coal, Shrinking Core Model, Diffusion Control

### I. INTRODUCTION

The primary industrial route for iron and steel production from ore involves carbothermic reduction [1]. In this process, high-quality coal serves as the dominant carbon source and is widely utilized. However, the depletion of high-grade coal reserves, its increasing cost, and the associated environmental pollution have caused growing interest among researchers and industry practitioners in exploring alternative carbonaceous materials [2-3]. Among the promising substitutes are non-coking coals and different types of biomasses, specifically, walnut shells in this study. Compared to high-quality coal, these alternatives contain significantly higher volatile matter content, which can act as a valuable supplementary source of reducing gases during reduction [4-6].

In our previous work [7], we thermodynamically evaluated and compared the reduction of iron ore using volatiles released from non-coking coal and walnut shells. The results demonstrated that a 1:1 mass ratio of non-coking coal to iron ore enabled complete reduction below 900 °C. In contrast, even a 2:1 ratio of walnut shells to iron ore proved insufficient for full reduction under similar conditions.

The present study reports on complementary experimental investigations conducted to validate and expand upon those thermodynamic predictions. The laboratory-scale reduction experiments presented herein serve two key purposes: (i) to assess the accuracy and practical relevance of the prior thermodynamic analysis, and (ii) to quantitatively evaluate the effectiveness of non-coking coal and walnut shell-derived volatiles as reducing agents for iron oxides.

### II. MATERIALS AND METHODS

The iron ore used in this study consists of 36.0 wt% magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and 29.65 wt% hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The non-coking coal employed is Golebanu coal, characterized by a volatile matter content of 37.4 wt% and a fixed carbon content of 49.1 wt%. Walnut shells were also used as a biomass-derived reducing agent, containing 80.2 wt% volatile matter and 10.6 wt% fixed carbon. The detailed proximate and ultimate analyses of all raw materials, along with thermogravimetric (TGA) profiles of the iron ore and the walnut shell during pyrolysis, have been reported in our previous publication [7].

Reduction experiments were conducted in a box-type electric furnace equipped with a gas inlet port on the front door and a central aperture ( $\varnothing \approx 17$  mm) in the roof. High-purity nitrogen (99.9%) was introduced through the front port at a constant flow rate of 3 L·min<sup>-1</sup> to maintain an inert atmosphere throughout the experiments.

Spherical iron ore pellets (10–12 mm in diameter) were prepared by pelletizer. Each pellet was drilled with a central cylindrical hole (2 mm in diameter) to allow suspension. Prior to each test, a pellet was accurately weighed and suspended inside the furnace using a 1-mm-diameter stainless-steel wire passed through the central hole. Small bends were formed at both ends of the wire to secure the pellet in place. Fig. 1 shows a schematic view of the furnace and sample during reduction process.

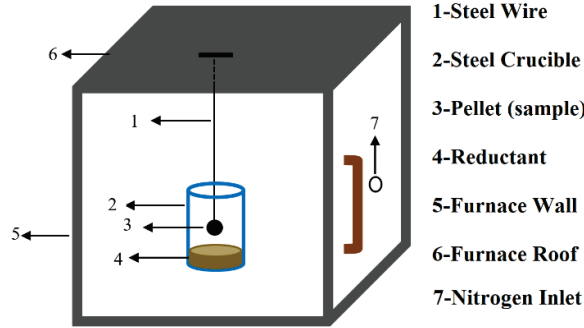


Fig. 1: Schematic view of the setup used in the experiments.

A predetermined mass of either non-coking coal or walnut shells—calculated based on the desired reductant-to-ore mass ratio—was placed in a cylindrical, high-temperature resistant steel crucible (25 mm inner diameter, 80 mm height). The furnace was heated under continuous N<sub>2</sub> purge to the target temperature. Upon reaching thermal stability at the target temperature (800, 850, 900 °C), the furnace door was briefly opened, and the crucible containing the reductant was positioned directly beneath the aperture in the furnace roof. The door was then closed and the pre-weighed pellet was immediately lowered through the top aperture into the furnace, where it was suspended approximately 5 mm above the surface of the reductant bed. This configuration ensured that the pellet was exposed solely to the reducing volatiles evolved from the reductant, without direct physical contact (see Fig. 1). After the designated reduction time (5,10,15 min), the pellet was rapidly withdrawn from the hot zone through the top aperture, immediately weighted to determine mass loss, and transferred into a gas-tight desiccator to prevent post-reduction oxidation.

Upon cooling to room temperature, the reduced pellets were subjected to wet chemical analysis to determine total iron (Fe<sub>t</sub>), metallic iron (Fe<sup>0</sup>), and ferrous iron (Fe<sup>2+</sup>) contents. The degree of metallization (DM) and reduction degree (R) were calculated accordingly. R was defined based on the fraction of oxygen removed from the iron oxides, as follows:

$$R = \frac{M_i^O - M_r^O}{M_i^O} * 100 \quad (1)$$

$$DM = \frac{M_m^{Fe}}{M_t^{Fe}} * 100 \quad (2)$$

Where  $M_i^O$  is the mass of oxygen associated with iron oxides in the original ore, and  $M_r^O$  is the corresponding oxygen mass in the reduced sample,  $M_m^{Fe}$  is the mass of metallic iron in the reduced sample and  $M_t^{Fe}$  is the mass of the total iron in the reduced sample.

The concentrations of total iron, ferrous iron, and metallic iron were determined by titration using standardized potassium dichromate (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) solution with diphenylamine sulfonate as the redox indicator, in accordance with ASTM E350 (2022) and ISO 2534 (2022).

### III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION

Fig. 2 presents the reduction percentage of pellets reduced at a 1:1 mass ratio of iron ore to reducing agent. As shown, both increasing temperature and duration time lead to a higher degree of reduction. This trend can be explained from both kinetic and thermodynamic perspectives. Kinetically, longer reaction times enhance heat transfer throughout the pellet and facilitate deeper penetration of reducing gases—such as CO, H<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>—from the surface into the interior of the iron oxide particles, thereby promoting more extensive reduction. Thermodynamically, elevated temperatures favor endothermic reduction reactions. As previously noted in the previous work [7], the reduction of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) to wüstite (FeO), and subsequently wüstite to metallic iron (Fe), are endothermic processes; thus, higher temperatures drive these reactions further toward completion.

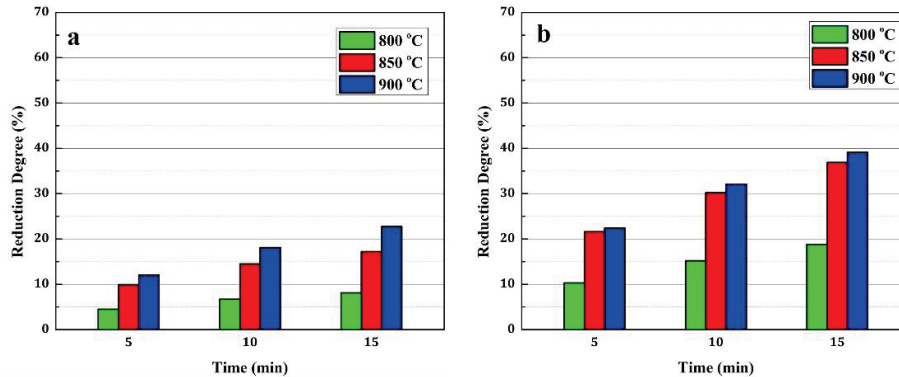


Fig. 2: reduction degree as a function of time and temperature for a mass ratio of 1:1 when reductant is a) the walnut shell and b) the non-coking coal.

Since the reduction degree (as defined by Equation 1) is proportional to the mass of oxygen removed from iron oxides by carbon- or hydrogen-based reductants, an increase in reduction percentage is accompanied by a measurable weight loss in the pellets. Results show that when walnut shell is used as the reductant (Fig. 2a), the maximum reduction degree of 23% was achieved at the maximum temperature and duration (900 °C for 15 minutes). However, complementary chemical assays (e.g., titration) of these samples confirm that the maximum metallization degree did not exceed 5% in any of the samples.

Fig. 2b illustrates the reduction percentage for samples reduced using non-coking coal as the reductant at a 1:1 mass ratio of reductant-to-pellet. The observed reduction degrees are consistently higher than those achieved with walnut shell, reaching a maximum of 39% under the most severe conditions (900 °C for 15 min). This enhanced reduction aligns qualitatively with the thermodynamic predictions reported in our previous study [7]. However, a significant mismatch exists between the experimentally measured reduction degrees and those predicted by equilibrium thermodynamic calculations. Specifically, thermodynamic modeling for the 1:1 mass ratio system anticipated maximum theoretical reduction degrees of 100% for the coal and 52% for the walnut shell. In contrast, experimental results yielded only 39% and 23% respectively. This substantial gap can be attributed to several practical limitations inherent to the experimental setup and reaction dynamics:

- Rapid evolution of volatile matter from the reductants (especially biomass-derived walnut shell) during heating, which limits the residence time of reducing gases (e.g., CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) and hinders sufficient penetration into the pellet interior.
- Diameter difference between the pellet and the crucible containing the reductant, allowing a portion of the generated reducing gases to bypass the pellets through the crucible walls without participating in the reduction reactions.
- Oxygen input into the furnace during crucible insertion, which may partially re-oxidize already reduced iron phases.
- Post-reduction oxidation of the hot reduced pellets during their removal from the furnace and prior to final cooling, weighing, and chemical analysis—particularly in the absence of an inert or reducing atmosphere during cool-down.

These factors collectively suppress the actual reduction extent well below the thermodynamic equilibrium predictions, highlighting the critical influence of kinetic and operational constraints in real-world direct reduction systems.

In samples reduced using non-coking coal (Fig. 2b), the maximum metallization degree reached 12%, which is notably higher than that observed with walnut shell. Although the coal releases fewer volatiles compared to the walnut shell, it promotes a higher degree of reduction. This enhanced performance is attributed to two key factors: (1) the higher release temperature of volatiles from the coal, which better matches the optimal reduction temperature window (e.g., 800–900 °C), and (2) the greater concentration of carbon and hydrogen in its evolved gases, leading to more effective reduction kinetics [7].

Fig. 3 presents the reduction degrees for samples processed at a 2:1 reductant-to-pellet mass ratio. A significant increase in reduction is observed in both reductant systems compared to the 1:1 ratio (Fig. 2). The highest reduction degrees reached 48% with the walnut shell and 64% with the coal. This improvement is primarily due to the doubling of reductant mass, which increases the availability of reducing gases (CO, H<sub>2</sub>, etc.) and enhances the driving force for the reduction reactions.

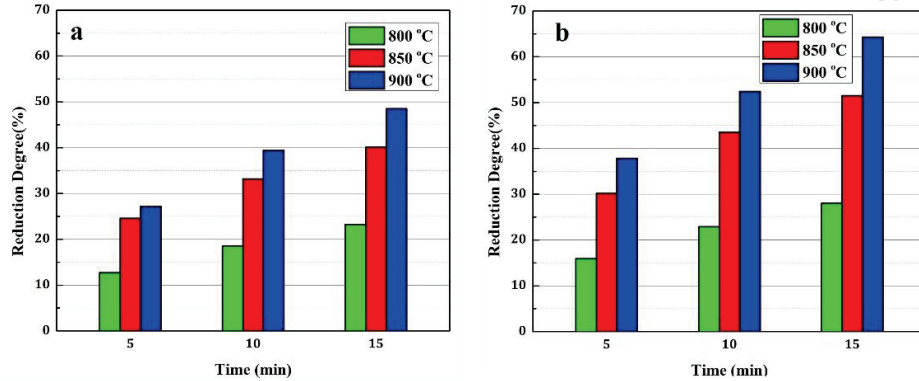


Fig. 3: Reduction degree as a function of time and temperature for a mass ratio of 2:1 when reductant is a) the walnut shell and b) the non-coking coal.

Nevertheless, a considerable gap remains between experimental results and thermodynamic predictions reported in our previous study [7]. At the 2:1 ratio, equilibrium calculations estimated maximum theoretical reduction degrees of 100% for the coal and 91% for the walnut shell—substantially higher than the experimentally achieved values of 64% and 48%, respectively. As previously discussed, this discrepancy arises from practical limitations, including: rapid volatile escape, poor gas–solid contact due to crucible geometry, incidental air ingress during sample handling, and post-reduction oxidation during cooling—all of which impede the system from reaching thermodynamic equilibrium.

To investigate the kinetic mechanism governing the iron oxide reduction process, the shrinking core model (SCM) was employed. This model is commonly applied to gas–solid reactions where the reaction initiates at the external surface of solid particles and progresses inward toward the center [8]. Under such conditions, an unreacted core persists throughout the reaction and is surrounded by a product layer (often referred to as an “ash layer”). This layer consists of solid reaction products (e.g., intermediate iron oxides and mineral impurities—such as SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)—and acts as a diffusion barrier that impedes the transport of reducing gases to the unreacted core, thereby limiting the overall reduction rate.

In the SCM framework, the rate-controlling step may be one of three possibilities:

- 1) Diffusion through the gaseous film surrounding the particle,
- 2) Diffusion through the solid product (ash) layer, or
- 3) Chemical reaction at the interface of the unreacted core.

Table 1 summarizes the corresponding kinetic rate equations for spherical particles under each of these regimes. In this study, the extent of reaction (X)—defined as a dimensionless parameter ranging from 0 to 1—was taken as  $X = R/100$ , where R is the experimentally measured reduction degree (%).

Table 1: Relationships related to the rate of reaction progress with time for the SCM model for spherical shape [8]

	Film diffusion Controls	Ash Diffusion Controls	Reaction Controls
$f(X, X=R/100)$	$f(X)=X=kt$	$f(X)=1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)=kt$	$f(X)=1-(1-X)^{1/3}=kt$

To identify the rate-controlling mechanism, plots of the kinetic functions  $f(X)$  versus time ( $t$ )—as defined in Table 1—were constructed for all experimental data. The model yielding the best linear correlation is considered to represent the dominant kinetic regime. Using Microsoft Excel, linear regressions were fitted to the  $f(X)$  vs.  $t$  data for each model, and the corresponding  $R^2$  values were calculated. The results consistently showed that  $f(X)$  function for the ash-layer diffusion model provided the best fit across all experimental conditions, with  $R^2$  values ranging from 0.97 to 0.99. The slopes of these linear fits correspond to the apparent rate constant ( $k$ ) for the reduction process. Fig. 4 presents the  $f(X)$  versus  $t$  plots for four representative cases, demonstrating excellent agreement between the experimental data and the ash-diffusion mechanisms. Based on this strong linear correlation, it can be concluded that diffusion through the ash layer is the rate-controlling step in the reduction process under the studied conditions. This implies that the slowest stage of the overall reaction is the inward diffusion of reducing gases (e.g., CO, H<sub>2</sub>) through the product layer to the reaction front, coupled with the outward diffusion of gaseous products (e.g., CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) from the reaction interface. Consequently, the intrinsic chemical reaction at the unreacted core surface—leading to the formation of metallic iron or lower iron oxides—proceeds faster than mass transport through the ash layer, confirming that the process is diffusion-limited, not kinetically controlled by surface chemical reaction.

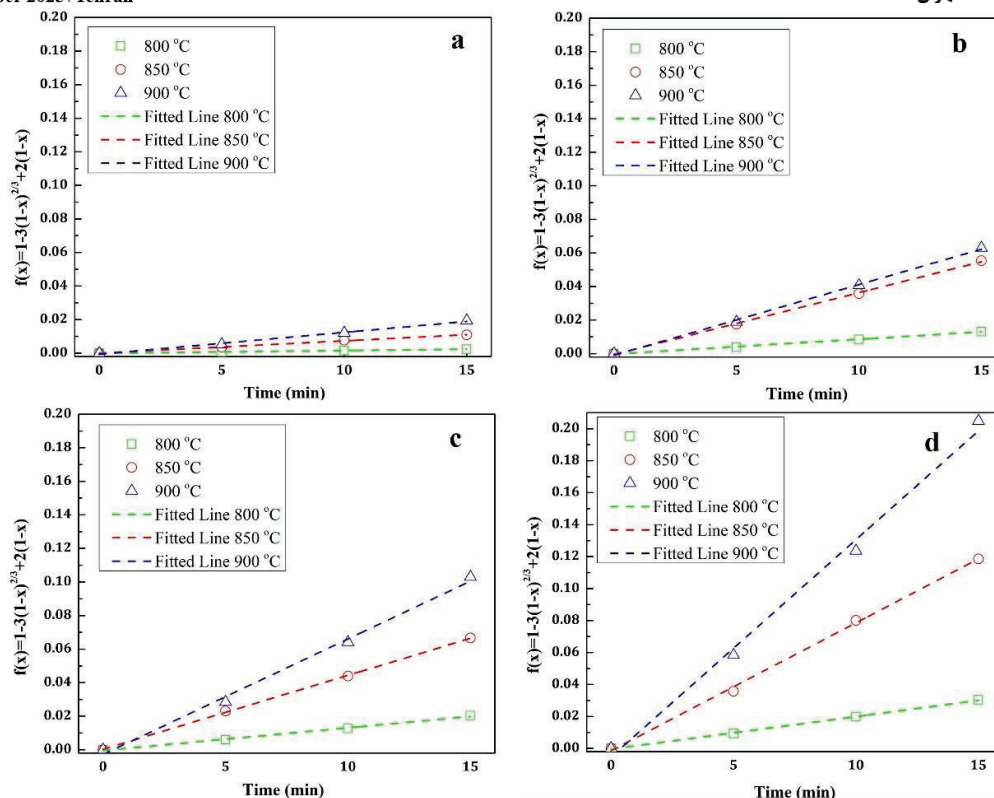


Fig. 4:  $f(X)$  versus  $t$  plots for SCM when reaction progress is ash diffusion control for a) 1:1 ratio and walnut shell as reductant, b) 1:1 ratio and the coal as reductant, c) 2:1 ratio and walnut shell as reductant and d) 2:1 ratio and the coal as reductant.

Below Arrhenius equation can be employed to determine activation energy of the reduction reactions:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

Where  $k$  is the apparent rate constant,  $A$  is the pre-exponential factor,  $E_a$  is the activation energy (in J/mol),  $R$  is the universal gas constant (8.314 J/mol·K) and  $T$  is the temperature (in K). According to this equation, a plot of  $\ln(k)$  versus  $1/T$  yields a straight line whose slope equals  $-E_a/R$ , allowing direct calculation of the activation energy.

Fig. 5 presents the Arrhenius plots  $\ln(k)$  vs.  $10000/T$  for the various experimental conditions. The linear regressions exhibit high correlation coefficients, with  $R^2$  values ranging from 0.94 to 0.97, confirming the reliability and consistency of the experimental data for activation energy determination.

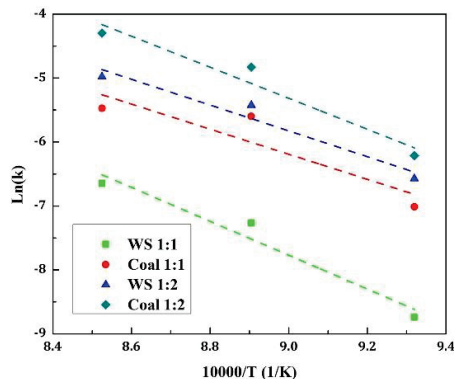


Fig. 5: Plots of  $\ln(k)$  vs.  $10000/T$  for the kinetic calculations for different experimental conditions.



As summarized in Table 2, the calculated activation energies fall within the range of 168–220 kJ/mol. This range is consistent with values reported in the literature for heterogeneous solid–gas reduction of iron oxides at elevated temperatures and supports the conclusion that the process is controlled by diffusion through the product (ash) layer—a mechanism typically associated with activation energies above ~150 kJ/mol. The obtained values further validate the kinetic interpretation based on the shrinking core model [9-11].

Table 2: Relationships related to the rate of reaction progress with time for the SCM model for spherical shape

	Mass ratio 1:1, Walnut shell	Mass ratio 1:1, Non-coking coal	Mass ratio 2:1, Walnut shell	Mass ratio 2:1, Non-coking coal
<b>Fitted line slope</b>	-2.65	-1.96	-2.02	-2.43
<b>Activation Energy(kJ/mol)</b>	220	163	168	202

Fig. 1: (a) Please see the symbols in the figure use common symbols which widely used. (b) Provide references if data has been extracted from literature

## REFERENCES

- [1]. I. Sohn and R. Fruehan, The reduction of iron oxides by volatiles in a rotary hearth furnace process: Part I. The Role and Kinetics of Volatile Reduction. Metallurgical and Materials Transactions B 36: 605-612, 2006. <https://doi.org/10.1007/s11663-005-0051-y>.
- [2]. Y. Xu et al Reduction–magnetic separation of pickling sludge by biomass pyrolysis reducing gas. ACS Omega 7(21):17963–17975, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01122>
- [3]. R. Wei et al, Reduction characteristics and kinetics of iron oxide by carbon in biomass. Ironmaking and steelmaking 43(2):144-152, 2015. <https://doi.org/10.1179/1743281215Y.0000000061>.
- [4]. E. Mousa et al Reduced carbon consumption and CO<sub>2</sub> emission at the blast furnace by use of briquettes containing torrefied sawdust. J Sustain Metal 5:391–401, 2019. <https://doi.org/10.1007/s40831-019-00229-7>.
- [5]. J.A. de Castro et al, A comprehensive modeling as a tool for developing new mini blast furnace technologies based on biomass and hydrogen operation. J Sustain Metal 6:281–293, 2020. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00274-7>.
- [6]. M.H. Hemmati et al, The Effect of Volatile Matter of Non-Coking Coal on the Reduction of Iron Oxide at Non-Isothermal Condition, Iranian Journal of Materials Science and Engineering 12(3), 66-74, 2015.
- [7]. S.M. Moosavi-Nezhad et al, Comparative Study of Iron Ore Reduction by Volatile Matter from Non-Coking Coal and Walnut Shell: Part I: Thermodynamic Analysis. The 14<sup>th</sup> International Conference on Metallurgy and Materials Engineering, Tehran, 2025.
- [8]. O. Levenspiel, “Chemical Reaction Engineering”, John Wiley & Sons, 3rd edition, 1999.
- [9]. M.C. Bagatini et al, Iron Ore reduction by Biomass Volatiles, Journal of Sustainable Metallurgy 7:215:226, 2021. <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00337-3>
- [10]. T. Coetsee et al, Rate-determining steps for reduction in magnetite-coal pellets. Mineral Engineering 15: 919–929, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00120-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00120-6)
- [11]. M.C. Bagatini et al, Carbon gasification in self-reducing mixtures. ISIJ Int 54:2687–2696, 2014. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2687>.

## رویکردی پایدار برای تولید نانوکامپوزیت‌های Ti-6Al-4V/HA از بازیافت براده‌های ماشینکاری

سید امیررضا علوی زاده<sup>۱\*</sup>، مهرداد شهباز<sup>۲</sup>، مجید کاوانلوئی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری، پردیس فناوری های نوین، نانو مواد، دانشگاه سمنان

۲- دانشیار، مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه ارومیه

۳- استادیار، مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه ارومیه

[Amirreza.alavizadeh1385@gmail.com](mailto:Amirreza.alavizadeh1385@gmail.com)

### چکیده

در این تحقیق تولید نانوپودر کامپوزیتی از آسیا کاری براده Ti6Al4V و پودر نانو هیدروکسی آپاتیت مورد بررسی قرار گرفت. پودر HA از روش سل ژل سنتز گردید. براده های بدست آمده از ماشین کاری در یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای، آسیا کاری شدند. تغییرات ریزساختاری و مورفولوژیکی نانوکامپوزیت توسط پراش پرتو ایکس، و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. نتایج آنالیز فازی پراش پرتوی ایکس نشان داد که پودر نانو کامپوزیتی تولیدی شامل فازهای Ti و TiO<sub>2</sub> است. با استفاده از روش ریتولد، کرنش شبکه، اندازه کریستالیت و درصد وزنی فازهای ایجاد شده تعیین شد. شکل پودرها نامنظم چند ضلعی بوده و نمونه های نانوکامپوزیتی اندازه ذرات ریزتری داشتند. با ریز شدن پودرها در مقیاس نانو، تمایل به آگلومراسیون پودر در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده گردید. نتایج میکروسختی حاکی از افزایش سختی نمونه های نانوکامپوزیتی نسبت به نمونه پودری اولیه را داشت به طوری که در نمونه ۲۰ درصد وزنی HA سختی ۷۲۰ HV بدست آمد. ترکیب حاوی ۲۰ درصد وزنی HA بهترین تعادل میان ریزساختار، پایداری فازی و خواص مکانیکی را فراهم می‌کند.

کلمات کلیدی: آلیاژسازی مکانیکی، براده ماشینکاری، نانو کامپوزیت، Ti6Al4V/HA

### ۱- مقدمه

تیتانیوم و آلیاژهای آن به دلیل خواص مکانیکی مناسب، زیست سازگاری، وزن کم و مقاومت در برابر خوردگی به طور گسترده در ایمپلنت های پزشکی استفاده می‌شود [۱]. هیدروکسی آپاتیت (HA) به عنوان یک پوشش زیستی بر روی ایمپلنت تیتانیوم به دلیل بهبود رفتار استخوان سازی و پیوند بهتر استخوان و ایمپلنت، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌است. HA زیست سازگاری عالی و همچنین شباهت ساختاری به ساختار استخوان را ارائه می‌دهد [۲ و ۳]. یکی از راه های تولید ایمپلنت ها، روش ماشینکاری است که در اثر آن مقدار قابل توجهی براده حاصل می‌گردد که بدلیل آغشته بودن براده های ماشین کاری به روغن و آلودگی های حین فرآیند ماشینکاری، امکان بازیافت آنها به روش ذوب و ریخته‌گری با مشکل مواجه است [۴ و ۵].

آلیاژسازی مکانیکی امکان بازیافت براده های حاصل از ماشینکاری را به صورت پودر فراهم می‌کند. آسیا کاری یک روش تولید پودر حالت جامد است که شامل جوش کاری مکرر، شکست و جوش مجدد ذرات پودر در آسیای گلوله ای با انرژی بالا برای تولید پودرهای آلیاژی همگن است. برای سنتز نانوکامپوزیت های یکنواخت و آلیاژهای نانو ساختار از پودرهای ترکیبی عنصری یا پیش آلیاژی استفاده می‌شود [۶]. در کنار نقاط قوت ذکر شده برای تیتانیوم و به خصوص آلیاژ Ti6Al4V، می‌توان به

ضعف خواص تریبولوژیکی و سختی پایین آنها اشاره کرد. از جمله راهکارهای گوناگون پیشنهاد شده جهت برطرف کردن این محدودیت ها می توان به تولید کامپوزیت های زمینه تیتانیومی تقویت شده با ذرات سرامیکی اشاره کرد [۸و۷].

محبوبی و همکاران در سال (۲۰۱۰)، به بررسی رفتار آسیاکاری براده های ماشینکاری آلیاژ Ti6Al4V در حضور ۱۰ درصد وزنی نانو پودر Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در آسیای سیاره ای پر انرژی پرداختند. حضور نانو ذرات Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> باعث کاهش سایز پودر Ti6Al4V به ۴ میکرومتر بعد از ۳۰ ساعت آسیاکاری گردید که این مقدار بدون حضور نانو پودر Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بعد از ۵۰ ساعت آسیاکاری برابر با ۸ میکرومتر گزارش گردید [۹]. بوند و همکاران در سال (۲۰۱۵)، ساخت پودرهای نانو کامپوزیت Ti-HA را با استفاده از آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای با انرژی بالا گزارش کردند. سختی کامپوزیت های Ti-HA بیشتر از سختی نمونه تیتانیم خالص بود. افزودن HA نقش عمده ای در افزایش سختی کامپوزیت های Ti-HA ایفا کرد [۱۰]. مطلبی و همکاران در سال (۲۰۱۶) با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی عناصر وانادیم V و آلومینیوم Al در فلز تیتانیوم Ti وارد گردید و آلیاژ Ti6Al4V تهیه شد. در مرحله کامپوزیت سازی مخلوط پودر تیتانیم/کلی شامل ۸۰ درصد وزنی و پودر هیدروکسی آپاتیت شامل ۲۰ درصد وزنی به نسبت های مختلف در آسیای سیاره ای با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ با سرعت ۶۰۰ rpm به مدت ۹۰ دقیقه کامپوزیت شد و جهت زینترینگ آماده گردید. حضور مخلوط سرامیکی در نمونه های کامپوزیتی منجر به بهبود رفتار زیست فعالی گردید. افزایش میکروسختی در نمونه های کامپوزیتی به میزان حدود ۲۰٪ بخاطر ازدیاد فاز سرامیکی بر اثر کامپوزیت نمودن سرامیک و فلز به صورت پودری بعد از زینتر نمودن که نسبت به فلز دارای سختی بالاتری می باشد، است [۱۱]. ونکسیو و همکاران مطالعاتی بر روی کامپوزیت های TiO<sub>2</sub>/HA با استفاده از آسیای گلوله ای با انرژی بالا انجام دادند. نتایج بدست آمده از افزودن HA به TiO<sub>2</sub> حاکی از افزایش سختی و مدول یانگ کامپوزیت بود [۱۲]. در تحقیقی دیگر ونکی و همکاران در سال (۲۰۲۱) کامپوزیتی از ترکیب پودر Ti6Al4V و پودر استخوان اسب به روش آسیاکاری و زینترینگ پلاسما جرقه ای به عنوان یک ماده ایمپلنت یکپارچه تولید کردند. با افزایش درصد پودر استخوان اسب علاوه بر تغییر فاز افزایش سختی هم رویت شد که زیست سازگاری بالایی دارند و می توانند دوره بهبودی کمتری را برای کاربردهای زیست پزشکی به دست آورند [۱۳].

بررسی تحقیقات انجام شده در زمینه موضوع تحقیق حاضر، نشان می دهد که در هیچ کدام از تحقیقات صورت گرفته از روش آسیاکاری با اندازه گلوله های متفاوت (۱۰-۱۴ mm) همزمان استفاده نشده، و همچنین رفتار آسیاکاری نانو پودر کامپوزیتی حاصل از براده Ti6Al4V و پودر HA، مورد بررسی و مقایسه قرار نگرفته است. در مطالعه حاضر تولید نانو پودر کامپوزیتی Ti6Al4V/nHA با استفاده از گلوله های ترکیبی با اندازه های مختلف به روش آسیاکاری مکانیکی سیاره‌ای برای اولین بار مورد ارزیابی قرار می گیرد.

## ۲- روش پژوهش

در این پژوهش از براده های تولید شده در حین ماشینکاری ایمپلنت های پزشکی Ti6Al4V استفاده شد. براده های حاصل از ماشینکاری مورفولوژی فبری شکل داشتند. برای حذف آلودگی ها و چربی براده های حاصل از ماشینکاری، از استون و حمام آلتراسونیک استفاده شد. سپس براده ها در هاون خرد شدند تا براده های ریز مناسب برای آسیا کاری به دست آیند. عملیات آسیاکاری براده ها در دستگاه آسیای گلوله‌ای با محفظه‌ای از جنس فولاد سخت پرکروم انجام شد. فرآیند آسیاکاری با استفاده از گلوله‌های با اندازه های ۱۴ و ۱۰ mm به صورت ترکیبی در دمای اتاق با اتمسفر هوا با سرعت ثابت ۵۰۰ rpm انجام شد (جدول ۱). برای تولید نانو کامپوزیت ها ابتدا پودر هیدروکسی آپاتیت سنتز شده به روش سل-ژل با درصد های وزنی (۳۰-۴۰) (۲۰) با براده های حاصل از ماشینکاری با نسبت گلوله به براده ۱:۲۰ و درصد وزنی گلوله‌ها با اندازه های ۱۴ و ۱۰ mm اضافه

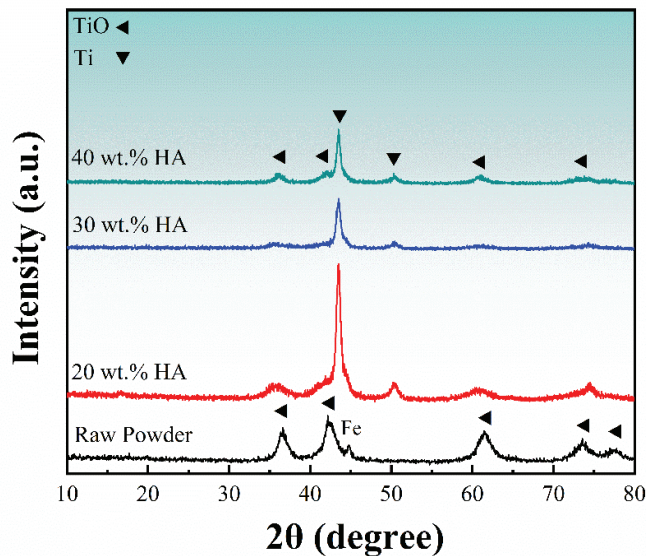
شد. مخلوط براده و HA به مدت ۱۰ ساعت تحت آسیاکاری سیاره‌ای قرار گرفت. تغییرات ساختاری و فازی پودرها توسط پراش پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفت. برای تجزیه و تحلیل نتایج پراش پرتو ایکس از روش ریتولد استفاده شد. برای ارزیابی اندازه و مورفولوژی پودرها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. برای تعیین وجود گروه‌های عاملی روی سطح پودر از طیف سنجی تبدیل فوریه فرسوخ استفاده شد. برای تعیین سختی نمونه‌ها پس از مانیت و پولیش، با دستگاه ریز سختی سنج انجام شد (آزمون سختی سنجی چهار بار تکرار شده و میانگین گزارش گردید).

جدول ۱- پارامترهای آسیاکاری

سرعت چرخش	500 rpm
جنس محفظه	فولاد کروم سخت شده
ظرفیت محفظه	250 (ml)
جنس گلوله‌ها	فولاد کربنی سخت شده
قطر گلوله‌ها	14 and 10 mm
نسبت گلوله به پودر	20:1
جرم کل پودر	14 gr

### ۳- نتایج، بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس از پودر آسیا شده براده آلیاژ تیتانیوم (پودر خام برای مقایسه) و براده با HA را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، علاوه بر پیک‌های TiO (طبق فایل تفرق شماره ۲۳۵۲-۰۸۶-۰۱) پیک مربوط به تیتانیوم (طبق فایل تفرق شماره ۲۳۲۱-۰۸۸-۰۱) نیز مشاهده می‌شود. همچنین پیک ناخالصی آهن (طبق فایل تفرق شماره ۴۹۰۵-۷۲۰-۹۶) که به دلیل سایش گلوله‌ها با جداره محفظه در نمونه پودری اولیه دیده می‌شود [۱۴]. ولی با افزودن هیدروکسی آپاتیت در نمونه‌های نانوکامپوزیتی پیک آهن مشاهده نمی‌شود. در نمونه حاوی ۲۰ درصد وزنی HA شدت پیک‌های Ti و TiO نسبتاً بالاتر است که ناشی از اندازه کریستالیت بزرگ‌تر و مقدار کرنش کمتر در این ترکیب است. اما با افزایش درصد HA به ۳۰ و ۴۰ درصد، شدت پیک‌ها به تدریج کاهش یافته و پهن‌تر می‌شوند که بیانگر کاهش بیشتر اندازه کریستالیت و تشدید اعوجاج شبکه است. جابه‌جایی پیک‌ها نیز نشان‌دهنده تغییر در پارامترهای شبکه به دلیل نفوذ Ca و ایجاد نواقص در زمینه آلیاژ Ti6Al4V است. نکته قابل توجه این است که هیچ‌یک از پیک‌های مشخصه HA در نمونه‌ها دیده نمی‌شود. زیرا انرژی بالای فرآیند آسیاکاری موجب تخریب ساختار بلوری HA، حل شدن Ca و P در زمینه آلیاژ Ti6Al4V و غالب شدن تشکیل فاز TiO می‌شود. محققان دیگر نیز یافته‌های مشابهی را گزارش کرده‌اند [۱۰]. بنابراین الگوهای XRD تنها پیک‌های مربوط به Ti و TiO را نشان می‌دهند و بیانگر آن هستند که فرآیند آسیاکاری مانع از باقی ماندن HA به صورت فاز بلوری مجزا شده است.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس از پودر اولیه آسیاکاری شده و همچنین درصد‌های مختلف کامپوزیت پودر Ti6Al4V/HA

برای بررسی ریزساختاری و آنالیزی دقیق تر از آنالیز ریتولد استفاده و در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که پودر اولیه حاوی ناخالصی آهن است ولی در نمونه‌های نانوکامپوزیتی پیک مربوط به ناخالصی مشاهده نمی‌شود اما دو پیک مربوط به فاز تیتانیوم خالص مشاهده می‌گردد. از سوی دیگر می‌توان گفت که شدت پیک Ti در نمونه ۲۰ درصد وزنی HA بیشتر از سایر نمونه‌هاست. این می‌تواند نشان دهنده اندازه بزرگتر بلورک‌ها در نمونه ۲۰ درصد وزنی HA و کاهش کرنش شبکه در مقایسه با سایر نمونه‌ها باشد. درصد وزنی فاز TiO در پودر اولیه بسیار بالا (۹۸.۶٪) است که نشان می‌دهد براده‌های اولیه Ti6Al4V پیش از آسیاکاری اکسید شده‌اند. با افزودن HA و انجام آسیاکاری، نسبت TiO به‌طور قابل توجهی به ۶۵.۷٪ کاهش می‌یابد. این افت ناشی از خردایش لایه‌های اکسیدی موجود و تشکیل فاز فلزی Ti در اثر آسیاکاری می‌باشد. در نمونه ۳۰ درصد وزنی HA کاهش بیشتر مشاهده می‌شود، زیرا HA نقش ضربه‌گیر داشته و بخشی از آن نیز آمورف شده و مانع از تقویت بیشتر پیک‌های TiO می‌شود. اما در ۴۰ درصد وزنی HA مقدار TiO دوباره اندکی افزایش می‌یابد که می‌تواند ناشی از تماس بیشتر HA با سطوح فعال Ti، انتقال اکسیژن از ساختار HA و افزایش مجدد فاز TiO در نمونه باشد.

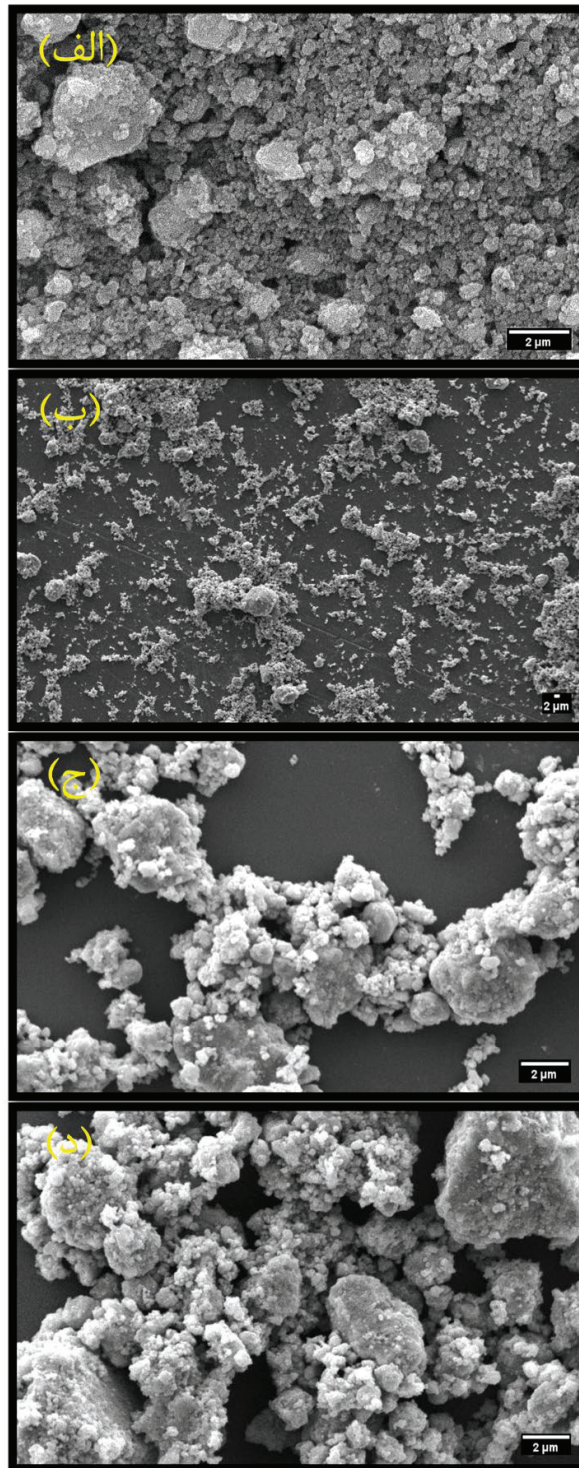
جدول ۲. خواص ریزساختاری پودر اولیه و نانوکامپوزیت به صورت کمی با استفاده از روش ریتولد

نمونه‌ها	درصد وزنی فازها		اندازه کریستالیت (nm)		کرنش شبکه (%)	
	TiO	Ti/Fe	TiO	Ti/Fe	TiO	Ti/Fe
پودر اولیه	98.65	1.34 Fe	65.14	1000 Fe	0.0020	6e <sup>-4</sup> Fe
20 درصد وزنی HA	65.76	34.24 Ti	60.18	400 Ti	0.0298	0.0053 Ti
30 درصد وزنی HA	60.52	39.48 Ti	52.33	198 Ti	0.0342	0.0050 Ti
40 درصد وزنی HA	61.41	38.59 Ti	54.21	199 Ti	0.0311	0.0052 Ti

به‌منظور بررسی تغییرات ریزساختاری و مورفولوژی، تصاویر SEM از پودر اولیه آسیا شده و نانوکامپوزیت‌های حاوی ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد وزنی HA در شکل ۲ ارائه شده است. در نمونه پودر اولیه (الف)، ذرات شکل چندضلعی نامنظم همراه با تعدادی ذرات شبه‌کروی مشاهده می‌شود که به دلیل اندازه نانومتری و نسبت سطح به حجم بالا، به‌صورت شدید آگلومره شده‌اند. با افزودن ۲۰ درصد وزنی HA (ب)، تغییر محسوسی در مورفولوژی ایجاد شده و ذرات ریزتر و توزیع یکنواخت‌تری قابل

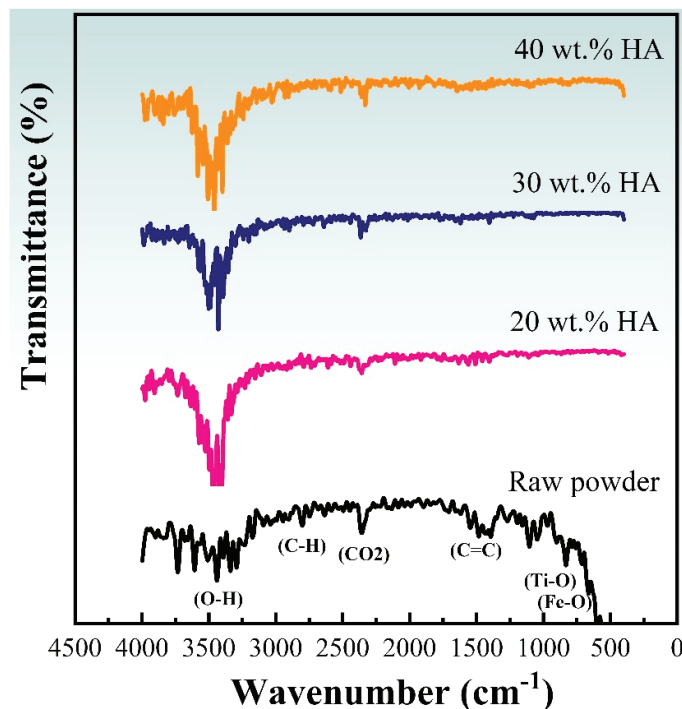


مشاهده است. ماهیت ترد و شکننده HA موجب خردایش بیشتر و جلوگیری نسبی از جوش سرد ذرات تیتانیومی شده و پراکندگی متعادل تر را فراهم می‌کند. با افزایش مقدار HA به ۳۰ و ۴۰ درصد وزنی (ج و د)، شدت آگلومراسیون دوباره افزایش یافته و ساختار به تدریج ناهمگن تر می‌شود که بیانگر اشباع زمینه فلزی و تمایل بیشتر ذرات نانومتري HA به جوش خوردن سطحی است. این رفتار با فرآیند آسیاکاری مکانیکی سازگار است. زیرا ذرات نانوساختار با عیوب بالا، انرژی سطحی زیاد و واکنش پذیری شدید، تمایل قابل توجهی به تشکیل توده‌های آگلومره دارند، به‌ویژه زمانی که درصد فاز سرامیکی افزایش می‌یابد.



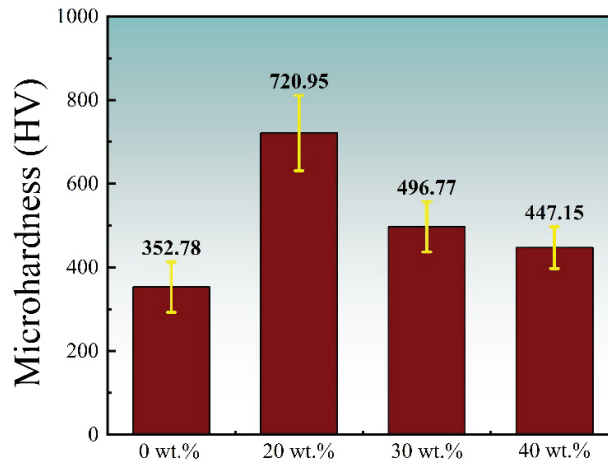
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) پودر آسیا شده اولیه، (ب) ۲۰ درصد وزنی HA، (ج) ۳۰ درصد وزنی HA و (د) ۴۰ درصد وزنی HA

شکل ۳ نشان دهنده نتایج طیف سنجی تبدیل فوریه فرسرخ از ذرات پودر آسیاکاری اولیه و نمونه های کامپوزیتی را نشان می دهد. پیک های جذب جامدات در  $1000-100$   $\text{cm}^{-1}$  معمولاً به ارتعاشات یون ها در شبکه کریستالی نسبت داده می شود. پیک های جذبی در  $1430$   $\text{cm}^{-1}$ ،  $1600$   $\text{cm}^{-1}$  و  $870$   $\text{cm}^{-1}$  را می توان به آب جذب شده و ناخالصی هیدروکربنی پودرها نسبت داد و از بین رفته است [۱۵]. همچنین در نمونه پودر اولیه پیک های مربوط به ناخالصی Fe نیز مشاهده می شود که موید نتایج XRD قبلی است.



شکل ۳- طیف سنجی تبدیل فوریه فرسرخ از نمونه اولیه پودری و نمونه های نانو کامپوزیت

نتایج اندازه گیری میکروسختی نمونه ها در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که در نمودار مشخص است میزان سختی نمونه های کامپوزیت نسبت به نمونه پودری افزایش پیدا کرده است. میکروسختی نمونه ها نشان می دهد که افزودن HA تا مقدار ۲۰ درصد وزنی موجب بهبود سختی می شود، به طوری که سختی از حدود ۳۵۲ HV در نمونه ی اولیه به ۷۲۰ HV افزایش می یابد. این افزایش چشمگیر ناشی از پخش مناسب HA، ایجاد کرنش بالاتر، ریزدانه شدن ساختار و انتقال مؤثر تنش بین فازهای Ti/TiO و HA است. اما با افزایش درصد HA به ۳۰ و ۴۰ درصد وزنی، سختی به ترتیب به ۴۹۶ و ۴۴۷ HV کاهش می یابد که دلیل اصلی آن تجمع ذرات HA، ناهمگن شدن ساختار، اشباع شدن زمینه و کاهش اتصال مکانیکی و متالورژیکی بین فازهای سخت و نرم است. این رفتار کاملاً همسو با نتایج XRD و ریتولد است که نشان می دهند در درصد های بالاتر، تغییرات فازی و ساختاری به جای تقویت، موجب ایجاد نواحی تضعیف شده و افت میکروسختی می شود.



شکل ۴- ریزسختی نمونه‌های پودر خام و نانوکامپوزیت. میله‌های خطا نشان‌دهنده انحراف معیار بر اساس پنج اندازه‌گیری هستند.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوپودر کامپوزیتی  $Ti6Al4V/HA$  با استفاده از فرآیند آسیاکاری مکانیکی سیاره‌ای و بهره‌گیری هم‌زمان از گلوله‌های با اندازه متفاوت تولید و بررسی شد. نتایج نشان داد که استفاده از براده‌های حاصل از ماشینکاری به‌عنوان ماده اولیه رویکردی مؤثر و پایدار برای بازیافت مواد ارزشمند و تولید نانوکامپوزیت‌های مهندسی است. بررسی‌های XRD و ریتولد نشان داد که پیک‌ها شامل Ti و  $TiO_2$  است. مقدار فاز  $TiO_2$  که در پودر اولیه بسیار بالا بود، پس از افزودن HA و انجام آسیاکاری به‌طور قابل توجهی کاهش یافت و در درصد‌های مختلف HA رفتار متفاوتی نشان داد که بیانگر نقش دوگانه HA در خریداش، انتقال اکسیژن و پایدارسازی فازها است. تحلیل تصاویر SEM نیز نشان داد که ساختار پودر اولیه به‌شدت آگلومره است اما افزودن ۲۰ درصد وزنی HA موجب توزیع یکنواخت‌تر و ریزتر شدن ذرات می‌شود اما در مقادیر بالاتر HA، تجمع ذرات و ناهمگنی ریزساختاری مجدداً تشدید می‌شود. ارزیابی میکروسختی نشان داد که افزودن ۲۰ درصد وزنی HA سختی را به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد ( $720.95 HV$ ). که ناشی از ریزدانه‌شدن، کرنش بالاتر و توزیع مناسب فاز سرامیکی است اما افزایش بیشتر HA سبب افت سختی به‌دلیل ایجاد آگلومراسیون و کاهش پیوستگی ساختاری می‌شود. در مجموع، نتایج بیانگر آن است که ترکیب حاوی ۲۰ درصد وزنی HA بهترین تعادل میان ریزساختار، پایداری فازی و خواص مکانیکی را فراهم می‌کند و می‌تواند گزینه‌ای مناسب برای تولید نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر  $Ti6Al4V$  با خواص بهبودیافته و قابلیت کاربرد در حوزه‌های مهندسی پزشکی و ایمپلنت باشد.



- [1] Miranda G, Araújo A, Bartolomeu F, Buciumeanu M, Carvalho O, Souza JC, Silva FS, Henriques B. Design of Ti6Al4V-HA composites produced by hot pressing for biomedical applications. *Materials & Design*. 2016 Oct 15;108:488-93.
- [2] Hannora AE, Ataya S. Structure and compression strength of hydroxyapatite/titania nanocomposites formed by high energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016 Feb 15;658:222-33.
- [3] Nikolova MP, Apostolova MD. Advances in Multifunctional Bioactive Coatings for Metallic Bone Implants. *Materials*. 2022 Dec 25;16(1):183.
- [4] Dikici T, Sutcu M. Effects of disc milling parameters on the physical properties and microstructural characteristics of Ti6Al4V powders. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017 Nov 5;723:395-400.
- [5] Zhang W, Zhu Z, Cheng CY. A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy*. 2011 Jul 1;108(3-4):177-88.
- [6] Suryanarayana C. Mechanical alloying: a novel technique to synthesize advanced materials. *Research*. 2019 May 30.
- [7] Buciumeanu M, Araujo A, Carvalho O, Miranda G, Souza JC, Silva FS, Henriques B. Study of the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V-HA biocomposites. *Tribology International*. 2017 Mar 1;107:77-84.
- [8] Liu X, Chu PK, Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2004 Dec 24;47(3-4):49-121.
- [9] Soufiani AM, Enayati MH, Karimzadeh F. Mechanical alloying behavior of Ti6Al4V residual scraps with addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to produce nanostructured powder. *Materials & Design*. 2010 Sep 1;31(8):3954-9.
- [10] Bovand D, Yousefpour M, Rasouli S, Bagherifard S, Bovand N, Tamayol A. Characterization of Ti-HA composite fabricated by mechanical alloying. *Materials & Design (1980-2015)*. 2015 Jan 1;65:447-53.
- [11] Motallebi MA, Karamian E, Karimian M. Ti-6Al-4V Synthesized by Mechanical Alloy Method and Mechanical and Bioactivity Properties of Ti-6Al-4V/HA-Clay Nano composite. *Journal of Simulation and Analysis of Novel Technologies in Mechanical Engineering*. 2016 Oct 22;9(3):479-90.
- [12] Que W, Khor KA, Xu JL, Yu LG. Hydroxyapatite/titania nanocomposites derived by combining high-energy ball milling with spark plasma sintering processes. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008 Dec 1;28(16):3083-90.
- [13] Jeong W, Shin SE, Son H, Choi H. Effect of heat treatment on the microstructural and mechanical properties of Ti6Al4V-equine bone nanocomposites. *Materials Characterization*. 2021 Sep 1;179:111361.
- [14] Alavizadeh, S.A.R., Shahbaz, M., Kavanlouei, M. *et al.* The effect of mechanical milling for enhanced recycling Ti6Al4V powder from machining chips. *Sci Rep* **15**, 444 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-84913-z>
- [15] Li W., Song B., Zhang S., Zhang F., Liu C., Zhang N., Yao H., Shi Y. Using 3-isocyanatopropyltrimethoxysilane to decorate graphene oxide with nano-titanium dioxide for enhancing the anti-corrosion properties of epoxy coating, *Polymers* **12** (2020) 837.

## توسعه و به‌کارگیری یک روش کاربردی مبتنی بر شبیه‌سازی و تحلیل هندسی برای محاسبه جرم ناحیه بشکه‌ای در طراحی دیسک‌های تولید شده به روش آهنگری داغ یک فولاد کربنی

نوید قهقایی<sup>۱</sup>، رضا مسن‌آبادی<sup>۲</sup>، علیرضا نوری<sup>۳</sup>

۱- کارشناسی ارشد شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، کارشناس مهندسی، شرکت ماشین‌سازی اراک

۲- کارشناسی ارشد شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، رئیس مهندسی، شرکت ماشین‌سازی اراک

۳- کارشناسی ارشد مدیریت صنعتی، مدیر مهندسی، شرکت ماشین‌سازی اراک

N.Ghahghae@gmail.com

### چکیده

در طی فرآیند سطح‌افزایی در اثر اصطکاک بین قالب و قطعه کار، تنش‌های اعمال شده بر سطوح جانبی مواد خام متفاوت بوده و در نتیجه تغییر شکل ناهمگون در نواحی مختلف قطعه ایجاد می‌شود و یک پدیده اجتناب‌ناپذیر موسوم به بشکه‌ای شدن رخ می‌دهد. در پژوهش حاضر بررسی تأثیر نسبت کوبش در نسبت سطح‌افزایی‌های مختلف بر مقدار بشکه‌ای به منظور محاسبه جرم ناحیه بشکه‌ای در طراحی دیسک‌های تولید شده به روش آهنگری داغ یک فولاد کربنی به کمک شبیه‌سازی و تحلیل هندسی انجام شده است. برای صحت‌سنجی نتایج به‌دست آمده، دو قطعه نیز با استفاده از این روش طراحی و تولید گردید که نتایج، تطابق خوبی با روش ارائه شده دارد.

کلمات کلیدی: آهنگری داغ، بشکه‌ای، نسبت سطح‌افزایی، نسبت کوبش

### ۱- مقدمه

فرآیند فورج داغ از نوع آپست یا سطح‌افزایی در بسیاری از کاربردهای صنعتی مانند قطعات صنایع نفت و گاز و پتروشیمی، قطعات مورد استفاده در صنایع معدن، حمل و نقل، صنایع نظامی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲،۱]. هدف کلی از این تغییر شکل کاهش ناهمسانگردی (آنیزوتروپی)، حذف ساختار دندریتی ریخته‌گری، کنترل مورفولوژی عیوب حجمی مانند مک‌های گازی و انقباضی، دستیابی به ساختار دانه مطلوب و در حالت کلی بهبود خواص مکانیکی قطعات فورج شده است. یکی دیگر از اهداف فرآیند آپست، افزایش سطح مقطع ماده خام و حصول شکل فیزیکی قطعات است [۴،۳].

در طی این فرآیند ارتفاع قطعه کاهش و سطح مقطع آن افزایش می‌یابد. با توجه نوع فرآیند، در اثر اصطکاک بین قالب و قطعه کار، تنش‌های اعمال شده بر سطوح جانبی مواد خام متفاوت بوده و در نتیجه تغییر شکل ناهمگون در نواحی مختلف قطعه ایجاد می‌شود و یک پدیده اجتناب‌ناپذیر موسوم به "بشکه‌ای شدن" رخ می‌دهد که به صورت یک برآمدگی جانبی حول قطر خارجی قطعه فورج شده نمایان می‌گردد [۶،۵]. شناخت رفتار بشکه‌ای و مقدار ماده‌ای که در ناحیه بشکه‌ای قرار می‌گیرد اهمیت به‌سزایی دارد و موجب طراحی بهینه قطعه و اطلاع دقیق از میزان مواد خام مورد نیاز می‌گردد. میزان بشکه‌ای تحت تأثیر عوامل مهمی نظیر دمای قطعه در حین تغییر شکل، جنس قطعه، نوع روانکار، جنس ابزار و قالب‌ها، نسبت سطح‌افزایی (نسبت طول به قطر ماده اولیه) و نسبت کوبش (نسبت ارتفاع اولیه مواد خام به ارتفاع نهایی قطعه) است [۷]. بهبود کیفیت سطح ابزار-قطعه کار و یا استفاده از روانکار مناسب تا حدود زیادی به کاهش مقدار بشکه‌ای منجر می‌شود. مواد با قابلیت شکل‌پذیری بالا به علت تغییر شکل راحت‌تر نسبت به پدیده بشکه‌ای مستعدتر است. دما نیز اثر قابل توجهی بر میزان بشکه‌ای دارد. افزایش دما معمولاً باعث کاهش مقاومت مواد به تغییر شکل پلاستیک می‌شود و بنابراین میزان بشکه‌ای افزایش می‌یابد. در دماهای بالا، مواد نرم‌تر شده و شکل‌پذیری بیشتر می‌شود که به افزایش بشکه‌ای منجر می‌شود [۹،۸].

وانگ و همکاران [۱۰] به بررسی مدلی معکوس مبتنی بر روش المان محدود برای اصلاح اثر بشکه‌ای بر منحنی‌های تنش- کرنش آزمایش‌های فشرده‌سازی داغ یک فولاد پرداخته‌اند. آزمون‌های فشرده‌سازی داغ روی فولاد کم‌کربن در دامنه دماهای ۹۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و نرخ‌های کرنش مختلف انجام شده است. با استفاده از این روش معکوس و تحلیل المان محدود، منحنی‌های تنش-کرنش اصلاح شده به دست آمده است که در شبیه‌سازی تغییر شکل نمونه، شکل بشکه‌ای به خوبی با نمونه‌های آزمایشگاهی تطابق داشته است. در این پژوهش نشان داده شده است که شدت بشکه‌ای با افزایش ضریب اصطکاک و دما افزایش می‌یابد.

استونر [۱۱] در رساله دکتری خود روی دو نوع فولاد صنعتی تحقیق و اثر ریزساختار و خواص مکانیکی آن‌ها بر وقوع پدیده بشکه‌ای در تغییر شکل سرد را بررسی کرده است. نتایج نشان می‌دهد که بشکه‌ای شدن به شدت تحت تأثیر ریزساختار مانند توزیع فازهای فریت و پرلیت و همچنین استحکام تسلیم مواد قرار دارد. در فولادهایی که استحکام تسلیم بیشتر و ریزساختار سخت‌تر دارند، مقدار بشکه‌ای کمتر و کنترل بهتری در شکل قطعه مشاهده شده است.

هدف اصلی پژوهش حاضر بررسی تاثیر نسبت کوبش در نسبت سطح افزایشی‌های مختلف بر مقدار بشکه‌ای به منظور محاسبه جرم ناحیه بشکه‌ای در طراحی دیسک‌های تولید شده به روش آهنگری داغ یک فولاد کربنی به کمک شبیه‌سازی و تحلیل هندسی است.

## ۲- روش پژوهش

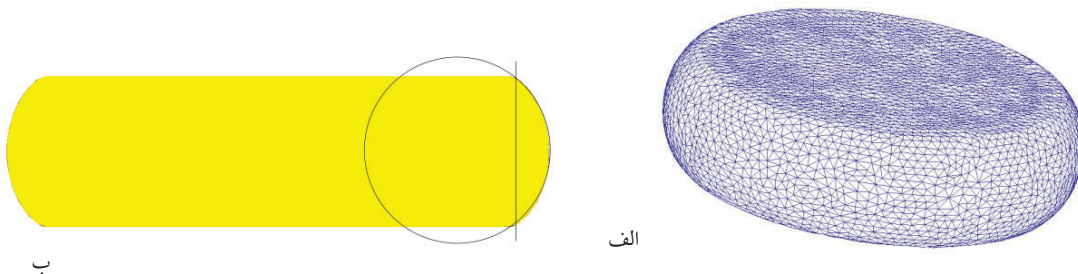
در این تحقیق به کمک نرم افزار DEFORM Integrated 2D3D شبیه‌سازی فرآیند سطح افزایشی برای ۱۵ نمونه فولاد کربنی انجام شده و مشخصات ابعادی آن مطابق جدول ۱ است. شرایط شبیه‌سازی به شرح زیر است:

- جنس: در تمام مسائل ماده فولاد کم کربن AISI1020 در نظر گرفته شده است.
- دما: دمای آهنگری قطعه، دمای ابزار و دمای محیط به ترتیب ۱۲۰۰، ۱۵۰ و ۲۵ °C در نظر گرفته شده است.
- اصطکاک: اصطکاک میان قطعه کار-ابزار از نوع برشی (چسبنده) با ضریب ثابت ۰.۷ در نظر گرفته شده است.
- انتقال حرارت: ضریب انتقال حرارت قطعه کار به ابزار ۵ J/Sec.°C در نظر گرفته شده است.
- رفتار سیلان: تنش سیلان بصورت تابعی از کرنش، دما و آهنگ کرنش در نظر گرفته شده است.
- قطر مواد خام: در شبیه‌سازی قطر مواد خام ۱۰۰ میلی‌متر در نظر گرفته شده است.
- نسبت سطح افزایشی (نسبت طول به قطر مواد خام  $Ur=L/D$ ): نسبت سطح افزایشی در سه حالت ۱، ۱/۵ و ۲ در نظر گرفته شده است.
- نسبت کوبش (نسبت طول مواد خام به ارتفاع نهایی قطعه  $Fr=L/H$ ): نسبت کوبش در ۵ حالت ۲، ۲.۵، ۳، ۳.۵ و ۴ مورد ارزیابی قرار گرفته است.

جدول ۱: مشخصات ابعادی قطعات شبیه‌سازی شده در پژوهش حاضر

ردیف	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵
L (mm)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰
H (mm)	۵۰	۴۰	۳۳	۲۸.۶	۲۵	۷۵	۶۰	۵۰	۴۲.۹	۳۷	۱۰۰	۸۰	۶۶	۵۷.۲	۵۰
Ur	۱	۱	۱	۱	۱	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۲	۲	۲	۲	۲
Fr	۲	۲.۵	۳	۳.۵	۴	۲	۲.۵	۳	۳.۵	۴	۲	۲.۵	۳	۳.۵	۴

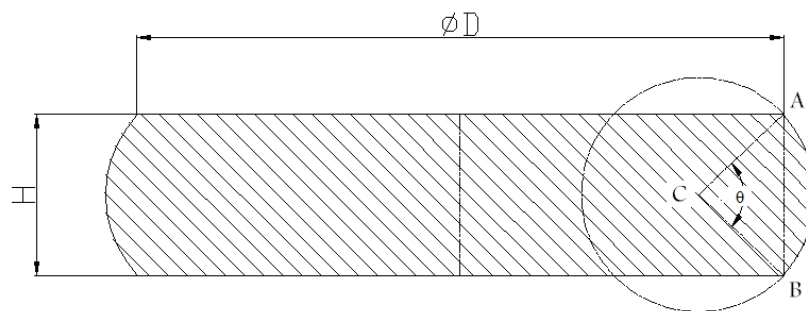
شکل نهایی قطعات حاصل از شبیه‌سازی به نرم افزار اتوکد منتقل و یک دایره مطابق شکل ۱ به روی قسمت بشکه‌ای جهت به‌دست آوردن زاویه  $\theta$  برای محاسبه مقدار موادی که در بشکه‌ای قرار می‌گیرد، محاط گردیده است. اگرچه امکان عبور منحنی‌های ریاضی دیگر بر بشکه‌ای نیز وجود دارد ولی به علت ساده کردن محاسبات و استفاده از این روش در صنعت از دایره استفاده شده است. جهت اطمینان سنجی از روش اتخاذ شده، مقدار بشکه‌ای دو دیسک تولید شده به روش آهنگری داغ قالب باز نیز بررسی شده است.



شکل ۱. الف) یکی از دیسک‌های شبیه‌سازی شده. ب) دایره محاط شده بر دیسک در حالت دو بعدی

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

در طراحی آهنگری داغ قالب باز یک دیسک داشتن اطلاعات کافی از میزان مواد خام مورد نیاز برای تولید قطعه نهایی اهمیت به‌سزایی دارد. همان‌گونه که گفته شد مقداری از مواد پس از تغییرشکل در قسمت بشکه‌ای قرار می‌گیرد پس با محاسبه این مقدار و ابعاد قطعه نهایی می‌توان برای تعیین ابعاد مواد خام تصمیم‌گیری کرد. برای این کار می‌بایست ابتدا طرح دوبعدی قطعه نهایی بدون بشکه‌ای در نرم افزار اتوکد ترسیم گردد. سپس مطابق شکل ۲، نقاط  $A$  و  $B$  دو طرف ارتفاع قطعه به عنوان دو راس مثلث متساوی‌الساقین  $ABC$  در نظر گرفته می‌شود. با دانستن زاویه  $\theta$  و روابط مثلثاتی میزان دو زاویه دیگر این مثلث و نقطه  $C$  مشخص می‌شود. سپس با ترسیم یک دایره به شعاع  $AC$  و مرکز  $C$  کمان  $AB$  تشکیل می‌شود این کمان مکان هندسی بشکه‌ای را نشان می‌دهد. با تبدیل قطعه دو بعدی به قطعه سه بعدی و محاسبه حجم و وزن قطعه نهایی می‌توان ابعاد مواد خام را محاسبه نمود.



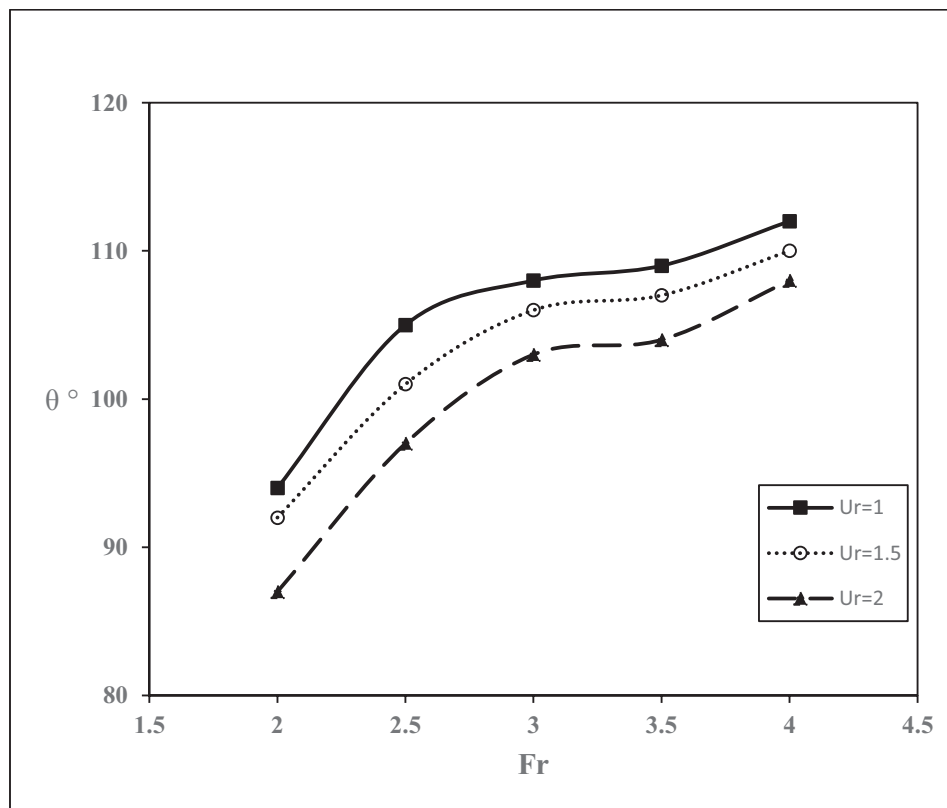
شکل ۲. شماتیک دیسک رسم شده در نرم افزار اتوکد برای ترسیم کمان  $AB$

با توجه به اطلاعات به دست آمده از شبیه‌سازی، میزان  $\theta$  برای شرایط مختلف تغییرشکل بدست آمده است که در جدول ۲ مشاهده می‌شود. از این جدول می‌توان میزان  $\theta$  را در نسبت کوبش و نسبت سطح افزایی‌های مختلف استخراج کرد و در طراحی‌های آهنگری داغ قالب باز دیسک استفاده نمود.

جدول ۲: میزان  $\theta$  برحسب درجه برای شرایط مختلف شبیه‌سازی در پژوهش حاضر

ردیف	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵
$\theta^\circ$	۹۴	۱۰۵	۱۰۸	۱۰۹	۱۱۲	۹۲	۱۰۱	۱۰۶	۱۰۷	۱۱۰	۸۷	۹۷	۱۰۳	۱۰۴	۱۰۸
Ur	۱	۱	۱	۱	۱	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۲	۲	۲	۲	۲
Fr	۲	۲.۵	۳	۳.۵	۴	۲	۲.۵	۳	۳.۵	۴	۲	۲.۵	۳	۳.۵	۴

منحنی حاصل از تغییرات  $\theta$  بر حسب نسبت کوبش در نسبت سطح افزایشی‌های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به این منحنی با افزایش نسبت کوبش میزان  $\theta$  افزایش می‌یابد و در نسبت کوبش‌های بالاتر از ۳ تغییرات این مقدار بسیار ناچیز است و می‌توان با میانگین‌گیری از آن یک  $\theta$  برای تمامی نسبت کوبش‌های بین ۳ الی ۴ در نسبت سطح افزایشی‌های مختلف، استفاده نمود.



شکل ۳. منحنی حاصل از تغییرات  $\theta$  بر حسب نسبت کوبش (Fr) در نسبت سطح افزایشی‌های مختلف (Ur) در پژوهش حاضر

جهت صحت‌سنجی این پژوهش، روند طراحی و تولید دو دیسک با جنس فولاد کربنی به روش آهنگری داغ قالب باز بررسی گردید. به علت رسیدن به خواص مکانیکی مطلوب نسبت سطح افزایشی برای هر دو قطعه ۱.۵ و نسبت کوبش برای قطعه یک و دو به ترتیب ۲.۶ و ۳ در نظر گرفته شد. با انتخاب زاویه  $\theta$  از جدول ۲، وزن بشکه و قطعه نهایی در نرم افزار اتوکد محاسبه گردید. ابعاد نهایی دو قطعه تولید شده با محاسبات انجام شده تطابق خوبی دارد. مشخصات دو قطعه و تصاویر آن به ترتیب در جدول ۳ و شکل ۴ مشاهده می‌شود.

جدول ۳: مشخصات ابعادی دو قطعه تولید شده در پژوهش حاضر

نام قطعه	Ur	Fr	$\theta^\circ$	D (mm)	L (mm)	D1 (mm)	H (mm)	وزن بشکه‌ای (Kg)	وزن قطعه آهنگری (Kg)
قطعه یک	۱.۵	۲.۶	۱۰.۱	۲۱۵	۳۲۶	۳۰۰	۱۲۵	۲۰.۶	۹۰
قطعه دو	۱.۵	۳	۱۰.۶	۲۱۰	۳۳۱	۳۵۵	۱۱۲	۲۰	۸۷



شکل ۴. تصاویر قطعات تولید شده

## ۴- مراجع

- 1- I. Felice, P. Marçal, J. Shen, L. Pizano, W. Xiong, N. Schell, T. Santos, J. Oliveira, "Process development and application of hot forging arc-based additive manufacturing on Haynes® 282 for microstructural and mechanical improvements", Journal of Alloys and Compounds. 2025, 179643.
- 2- M. Zwierzchowski, "Analysis of the Possibilities of Using Forging Heat in Isothermal Annealing Processes for AISI 4140 Alloy", Archives of Metallurgy and Materials. 2020, 65, 951-958.
- 3- X. Yin, W. Liu, X. Tan, M. Wu, S. Yuan, D. Xiao, L. Huang, "Eliminating Anisotropy of 7085 Alloy Forgings via Temperature Combination Control During Two-Stage Multi-Directional Forging", Materials. 2025, 18(2):391.
- 4- Y. Han, Ch. Li, J. Ren, Ch. Qiu, Y. Zhang, J. Wang, "Dendrite Segregation Changes in High Temperature Homogenization Process of As-cast H13 Steel", ISIJ International. 2019, 59, 1893-1900.
- 5- K. Lange, "Handbook of Metal Forming", Society of Manufacturing Engineers (SME), 1994, ISBN: 0872634574.
- 6- J. Bacon & E. Markham, "Forge-Practice and Heat Treatment of Steel (3rd ed.)", 1919, ISBN: 9781528061193.
- 7- E. Nisbett, "Steel Forgings: Design, Production, Selection, Testing, and Application", ASTM International, 2005, ISBN: 0803133693.
- 8- M. Greger, "FORGING: Didactic Text", Ostrava: Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, VSB - Technical University of Ostrava, 2014.
- 9- J. Davis, "ASM Handbook, Volume 14A: Metalworking: Bulk Forming", ASM International, 2024.
- 10- X. Wang, H. Li, K. Chandrashekhara, S. Rummel, S. Lekakh, D. Van Aken, R. O'Malley, "Inverse finite element modeling of the barreling effect on experimental stress-strain curve for high temperature steel compression test", Journal of Materials Processing Technology, 2017, 243, 465-473.
- 11- D. Stogner, Doctoral dissertation, Montanuniversität Leoben, "Investigation of the deformation and fracture behavior of two low-alloyed steels during cold heading processes", 2021.

## توسعه مهندسی سطح الکتروکاتالیست Ni-Mn-P با ساختار نانوصفحه‌ای بر پایه فوم نیکل

## جهت بهبود عملکرد واکنش تصاعد هیدروژن"

علی طالبی<sup>۱</sup>، رخساره عابدی<sup>۲</sup>، توحید حسین‌زاده<sup>۱</sup>، قاسم براتی دربند<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد

۲- دانشجوی پسادکتری دانشگاه فردوسی مشهد

۳- دانشیار گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد

baratidarband@um.ac.ir

## چکیده

واکنش تصاعد هیدروژن (HER)، یک فرآیند الکتروشیمیایی کلیدی است که نقش اصلی را در تولید هیدروژن از طریق تقسیم آب، به‌عنوان یک منبع انرژی پاک و پایدار ایفا می‌کند. به‌همین دلیل، کارایی HER به ماهیت الکتروکاتالیست‌های سنتز شده از دوجنبه فعال بودن و پایداری مطلوب، بستگی دارد. در این مطالعه، با استفاده از روش رسوب‌نشانی الکتروکاتالیستی در چگالی جریان‌های مختلف (گالوانوستاتیک)، نانوصفحات Ni-Mn-P بر روی بستر فوم نیکل سنتز شدند و رفتار الکتروکاتالیستی آن برای HER توسط آزمون‌های ولتامتری جاروب خطی (LSV)، ولتامتری چرخه‌ای (CV)، تافل، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و آزمون پایداری مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهند که نمونه سنتز شده در چگالی جریان  $1.0 \text{ A.cm}^{-2}$ ، بهترین فعالیت الکتروکاتالیستی را دارا می‌باشد به طوری که مازاد پتانسیل برای رسیدن به چگالی جریان  $10 \text{ A.cm}^{-2}$ ،  $79 \text{ mV}$  می‌باشد. این مطالعه، روش الکتروشیمیایی موثری را برای سنتز الکتروکاتالیست پایدار و بسیار فعال معرفی می‌کند که منجر به افزایش راندمان تولید هیدروژن خواهد شد.

کلمات کلیدی: واکنش تصاعد هیدروژن (HER)، رسوب‌نشانی الکتروکاتالیستی، نانوصفحه، الکتروکاتالیست

## ۱- مقدمه

با توجه به استفاده روزافزون از سوخت‌های فسیلی و آلودگی‌های زیست‌محیطی، نیاز به جایگزینی ارزان و پاک برای سوخت‌های فسیلی مانند نفت، گاز و زغال‌سنگ می‌باشد. هیدروژن یکی از این سوخت‌های جایگزین است که به‌تازگی مورد مطالعه دانشمندان و همچنین صنایع قرار گرفته است [۱-۳]. یکی از روش‌های تولید هیدروژن، فرآیند آب‌کافت می‌باشد که در این فرآیند با اعمال یک ولتاژ خارجی بین دو الکتروود، گاز هیدروژن طی واکنش تصاعد هیدروژن در الکتروود کاتد و گاز اکسیژن طی واکنش تصاعد اکسیژن در الکتروود آند تولید می‌شود. به دلیل وجود مقاومت‌هایی نظیر مقاومت انتقال بار روی سطح کاتد و آند، واکنش الکتروشیمیایی تجزیه آب نسبت به پتانسیل تئوری به پتانسیل‌های بیشتری احتیاج دارد [۴، ۵]؛ بنابراین برای تولید هیدروژن با بالاترین بازده و همچنین کاهش چشم‌گیر پتانسیل اضافی در فرآیند آب‌کافت، نیاز به فلزاتی است که بهترین خواص الکتروکاتالیستی را دارا باشند. فلزاتی از جمله پلاتین و ایریدیم بهترین خواص الکتروکاتالیستی را دارا هستند. با این وجود محققان سعی دارند تا جایگزینی مناسب برای این فلزات که دارای منابع محدود و کمیاب هستند، بیابند. در میان فلزات واسطه، نیکل با توجه به اینکه از فعالیت ذاتی الکتروکاتالیستی مطلوبی برخوردار است، توجه محققان را به خود جلب کرده است [۶-۹].

بر اساس تحقیقات انجام شده، تاکنون تلاش‌های متعددی برای یافتن انواع فلزات واسطه و مشتقات آن‌ها برای تهیه الکتروکاتالیست‌های کم‌هزینه و بسیار فعال برای شکافت آب صورت گرفته است. از آن جمله می‌توان به فسفیدهای فلزات واسطه [۱۰]، سلنیدها [۱۱]، سولفیدها [۱۲]، هیدروکسیدها [۱۳] و نیتريدها [۱۴] اشاره کرد. به طور کلی، استراتژی‌های مختلفی برای تهیه الکتروکاتالیست‌هایی با عملکرد بهینه استفاده شده است که شامل تنظیم ساختار الکتروکاتالیستی برای بهبود فعالیت الکتروکاتالیستی ذاتی و سنتز نانوساختار سه‌بعدی است. سنتز این نانوساختارها امکان قرارگیری مکان‌های سطح فعال‌تر و همچنین افزایش رسانایی الکتروکاتالیستی به منظور بهبود انتقال بار و جرم در فرآیندهای الکتروشیمیایی را فراهم می‌کند.

نانوساختارهای مختلفی مانند نانوسیمها [۱۵]، نانوصفحات [۱۶] و میکرو-نانو دندریت‌ها [۱۷] را می‌توان به منظور افزایش سطح فعال سنتز کرد.

در این پژوهش، نانوصفحات با کمک روش رسوب‌نشانی الکتریکی بر روی زیر لایه فوم نیکل ایجاد شده و سعی بر بررسی رفتار الکتروکاتالیستی و همچنین اثر هم افزایی نیکل، منگنز و فسفر برای بهبود رفتار الکتروکاتالیستی می‌باشد.

## ۲- روش پژوهش

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

برای انجام این پژوهش، مواد شیمیایی شامل کلرید نیکل  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، کلرید منگنز  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، هیپوفسفیت سدیم  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، اسید بوریک  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ، کلرید آمونیوم  $\text{NH}_4\text{Cl}$  و تری‌سدیم سیترات  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  از برند مرک استفاده شد (مطابق با جدول ۱). در تمامی مراحل آزمایش نیز از آب دیونیزه به منظور محلول سازی استفاده شد.

جدول ۱- ترکیب حمام رسوب‌نشانی جهت سنتز الکتروکاتالیست این پژوهش

ماده	فرمول شیمیایی	غلظت (M)
کلرید نیکل	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۰/۲
کلرید منگنز	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	۰/۱
هیپوفسفیت سدیم	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	۱
اسید بوریک	$\text{H}_3\text{BO}_3$	۰/۲
کلرید آمونیوم	$\text{NH}_4\text{Cl}$	۱
تری‌سدیم سیترات	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۲

### ۲-۲- سنتز الکتروکاتالیست

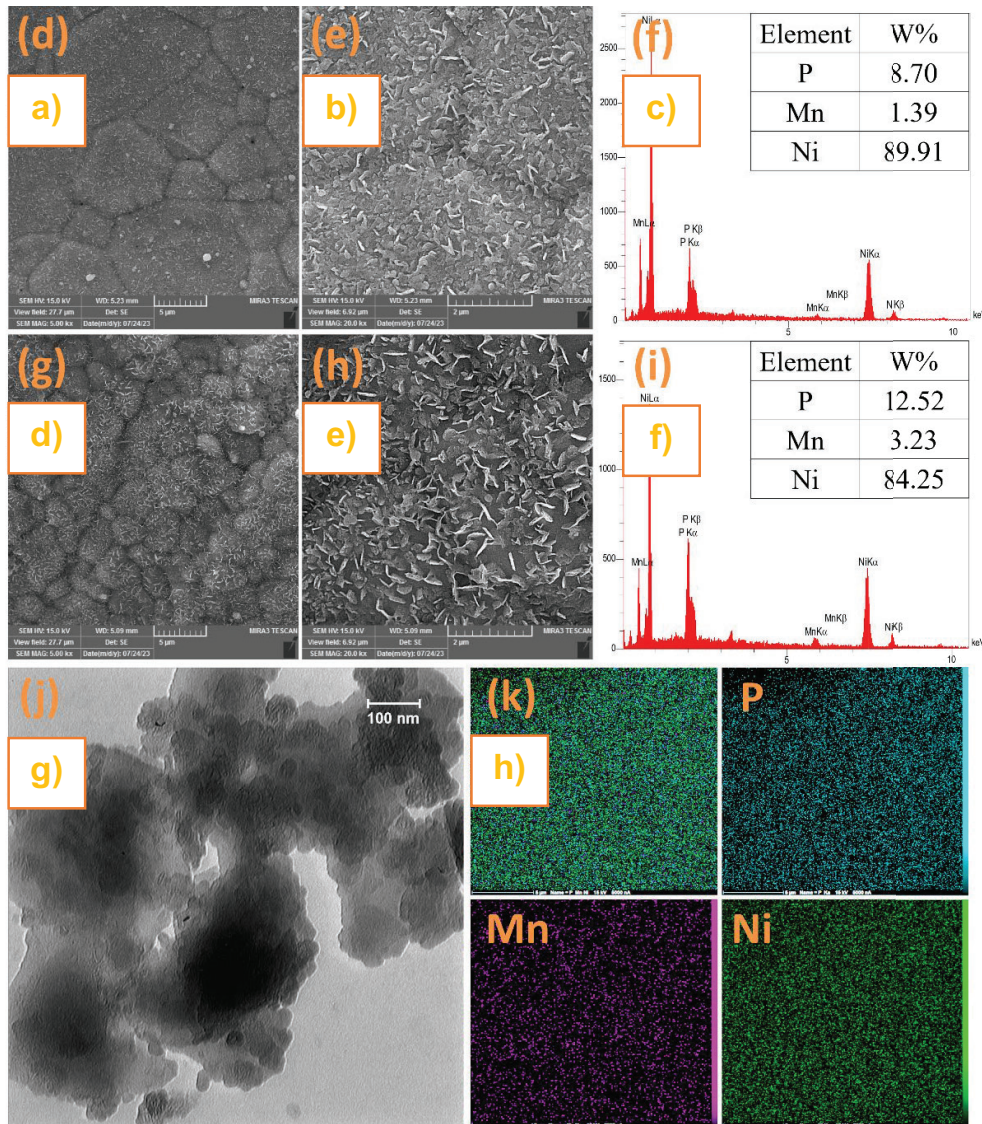
در این مطالعه، از فوم نیکل به عنوان بستر اصلی برای ساخت الکترودهای Ni-Mn-P استفاده شد. در آغاز، فوم نیکل با استفاده از اتانول و دستگاه اولتراسونیک چربی‌زدایی گردید. سپس نمونه‌ها به مدت ۱۲۰ ثانیه در محلول ۲۰٪ HCl غوطه‌ور شدند تا لایه‌های اکسیدی از سطح آن‌ها حذف گردد. پس از آماده‌سازی، فرآیند رسوب‌نشانی الکتریکی آغاز شد. دمای حمام در حدود دمای محیط ثابت نگه داشته شد. برای ایجاد ساختار نانومتخلخل الکتروکاتالیست این پژوهش، چگالی جریان‌های ۰/۵ و  $1 \text{ A.cm}^{-2}$  در مدت زمان ۱۵ ثانیه اعمال شد. این مرحله منجر به تشکیل ساختار Ni-Mn-P با مورفولوژی متخلخل بهینه شد. برای بررسی ساختار سطحی و مورفولوژی نانوساختار الکترودهای سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی در یک سل سه‌الکترودی انجام گرفت؛ به این صورت که نمونه‌های سنتز شده به عنوان الکتروکاتالیست، الکتروکاتالیست پلاتین به عنوان الکتروکاتالیست کمکی و الکتروکاتالیست مرجع  $\text{Ag/AgCl}$  به عنوان الکتروکاتالیست مرجع استفاده قرار گرفتند.

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

در ابتدا، مطابق با شکل ۱، تغییرات مورفولوژی سطح الکترودهای سنتز شده با چگالی جریان‌های پوشش‌دهی مختلف بر روی فوم نیکل، به وسیله FESEM به راحتی قابل مشاهده است. مورفولوژی سطح الکترودهای Ni-Mn-P، نانوصفحاتی با ساختار لایه‌های ۲ بعدی هستند که ایجادکننده مسیرهای مناسب جهت انتقال الکترون‌ها بوده و باعث تسهیل شدن نفوذ یون در

الکترولیت شده و همچنین برای واکنش‌های الکتروشیمیایی، سطح فعال وسیعی را ایجاد می‌کنند که موجب بهبود رفتار الکتروکاتالیستی خواهند شد. به عنوان مثال، Gui و همکاران [۱۸]، توانستند با موفقیت، الکترودهای NiFePS را روی سطح پارچه کربن (CC) به روش رسوب‌نشانی الکتروکاتیسی سنتز کنند که در میان الکترودهای سنتز شده، الکترودی که دارای نسبت مسفر به گوگرد ۴:۱ بود، بهترین عملکرد الکتروکاتالیستی را دارا بود به طوری که برای رسیدن به چگالی جریان  $10 \text{ A.cm}^{-2}$ ،  $10 \text{ mV}$  نیاز داشت که دلیل این امر، وجود تعداد بی‌شماری نانوصفحه تشکیل شده بر روی سطح الکترودهای سنتز شده بود. تجزیه و تحلیل شکل ۱ (a,b,d,e) نشان می‌دهد که چگالی جریان پوشش‌دهی، می‌تواند تاثیر قابل توجهی بر روی مورفولوژی سطح الکترودها داشته باشد به طوری که اگر میزان چگالی جریان پوشش‌دهی کم باشد، تشکیل نانوصفحات کنترل شده‌تر بوده و منجر به ایجاد سطوح صاف‌تر و دارای مکان‌های فعال بالقوه کمتری می‌شود در حالی که اگر میزان چگالی جریان پوشش‌دهی زیاد باشد، هسته‌زایی و رشد سریع‌تر اتفاق می‌افتد که می‌تواند باعث تشکیل نانوصفحاتی با سطوح زبرتر با مکان‌های فعال بیشتری شود که به وضوح با توجه به تصاویر، قابل مشاهده است که با افزایش چگالی جریان پوشش‌دهی، تجمع و تراکم نانوصفحات، بیشتر می‌شود. طیف EDS پوشش Ni-Mn-P در چگالی جریان‌های مختلف پوشش‌دهی، در شکل ۱ (c,f) نشان داده شده است. از تجزیه و تحلیل این تصاویر، می‌توان به حضور Ni و Mn و P در پوشش‌دهی موفقیت آمیز الکتروکاتالیست سنتز شده، اشاره کرد به طوری که با افزایش چگالی جریان پوشش‌دهی، درصد P و Mn نیز افزایش یافته است. دلیل این امر این است که در ابتدا با چرخش محلول حین رسوب‌دهی، ضخامت لایه نفوذی کاهش پیدا می‌کند. در ادامه، با افزایش چگالی جریان پوشش‌دهی، گونه‌های فعال بیشتری (یون‌های P و Mn) در مدت زمان ثابت، وارد لایه نفوذی می‌شوند و طبیعتاً باعث حضور بیشتر P و Mn بر روی پوشش خواهند شد. مضاف بر اینکه Ni موجود می‌تواند مربوط به زیرلایه یا پوشش باشد. همچنین مطابق با شکل ۱ (g)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز وجود این ریزساختار را نیز تایید می‌کند و در انتها، یکنواختی توزیع این عناصر در الکتروکاتالیست سنتز شده، توسط آنالیز نقشه‌برداری عنصری مطابق با شکل ۱ (h) اثبات شده است.

برای بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی HER نمونه‌های سنتز شده، منحنی‌های تست LSV، در محلول ۱ مولار KOH و نرخ اسکن ۵ میلی ولت بر ثانیه، رسم شدند. به طور کلی، یکی از پارامترهایی که در تست LSV دارای اهمیت است، میزان پتانسیل اضافه مورد نیاز، در چگالی جریان‌های معین می‌باشد. در واقع هرچه این میزان پتانسیل اضافه کمتر باشد، به دلیل انتقال راحت‌تر الکترون و صرف انرژی کمتر جهت انجام واکنش HER، عملکرد الکتروکاتالیستی، بهتر خواهد بود [۱۹]. شکل ۲ قسمت (a)، شامل منحنی‌های LSV نمونه‌های سنتز شده در چگالی جریان‌های پوشش‌دهی مختلف، در مقایسه با فوم نیکل (به عنوان زیرلایه پوشش) و همچنین پلاتین (به عنوان موثرترین الکتروکاتالیست HER)، می‌باشد. بر اساس این تصویر، می‌توان مشاهده کرد که میزان چگالی جریان پوشش‌دهی تأثیر قابل توجهی بر رفتار الکتروکاتالیستی دارد. با توجه به نتایج، می‌توان دریافت که پلاتین همانطور که انتظار می‌رود، به عنوان بهترین الکتروکاتالیست HER، دارای مقدار پتانسیل اضافه  $54 \text{ mV}$  نسبت به RHE در چگالی جریان  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش چگالی جریان پوشش‌دهی، نمونه‌های SO.5 و S1 دارای پتانسیل اضافه (به ترتیب  $131 \text{ mV}$  و  $79 \text{ mV}$ ) در مقایسه با فوم نیکل ( $258 \text{ mV}$ ) می‌باشند. در ادامه، شکل ۲ قسمت (b)، مقادیر پتانسیل اضافه تمامی نمونه‌ها در چگالی جریان‌های  $10$  و  $100 \text{ mA.cm}^{-2}$  را نشان می‌دهد که در بین آن‌ها پس از پلاتین، نمونه‌های سنتز شده با افزایش چگالی جریان پوشش‌دهی، مقادیر پتانسیل اضافه آن‌ها، کاهش پیدا می‌کند. می‌توان دریافت که حضور همزمان عناصر نیکل، منگنز و فسفر در ساختار الکتروکاتالیست، اثر قابل توجهی بر بهینه‌سازی روند تولید هیدروژن دارد و همچنین باعث تقویت فعالیت ذاتی الکتروکاتالیست می‌شود که به نوبه خود، راندمان فرآیند را افزایش می‌دهد. در مورد فسفیدهای فلزی مشابه، مشاهده شده است که با افزایش درصد اتم فسفر در ساختار، منجر به ارتقای فعالیت ذاتی الکتروکاتالیستی می‌گردد. علاوه بر این، از دیدگاه تئوری، حضور منگنز در Ni-Mn-P، تأثیر چشمگیری بر کاهش میزان واکنش بین اتم‌های هیدروژن و نیکل دارد. این کاهش اندرکنش منجر به تعدیل انرژی آزاد جذب می‌شود، به طوری که این مقدار به سمت صفر میل می‌کند. نتیجه نهایی این تغییرات، افزایش قابل ملاحظه در فعالیت الکتروکاتالیستی ذاتی می‌باشد. در میان الکترودهای سنتز شده، S1 دارای کمترین پتانسیل اضافه می‌باشد.



شکل ۱- تصاویر FESEM در بزرگنمایی‌های مختلف الکترودهای S1 (d,e) و S0.5 (a,b) و نتایج EDS الکترودهای S1 (c) و S0.5 (f) و تصویر TEM الکترودهای S1 (g)، آنالیز نقشه‌برداری عنصری الکترودهای S1 (h) و S0.5 (i) و تصویر TEM الکترودهای S1 (j) و نتایج EDS الکترودهای S1 (k).

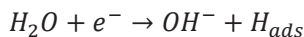
یکی دیگر از معیارهای سنجش فعالیت الکتروکاتالیستی HER، شیب تافل است که اطلاعات ارزشمندی در مورد سینتیک، مکانیزم و مرحله تعیین‌کننده سرعت در واکنش HER، می‌دهد [۲۰]. به‌طور کلی، شیب تافل از برازش ناحیه خطی منحنی‌های LSV و از معادله زیر بدست می‌آید که رابطه بین پتانسیل اضافه و لگاریتم چگالی جریان را در واکنش‌های الکتروشیمیایی نشان می‌دهد [۲۱]:

$$\eta = a + b \log|j|$$

که در این رابطه، " $\eta$ " نشان‌دهنده پتانسیل اضافه، " $a$ " پارامتر ثابت، " $b$ " شیب تافل و " $j$ " چگالی جریان را نشان می‌دهد. به زبان ساده، مقادیر شیب تافل پایین‌تر به این معناست که برای افزایش نرخ تولید هیدروژن، پتانسیل اضافی کمتری مورد نیاز است که نشان‌دهنده عملکرد الکتروکاتالیستی بهتر است. از سوی دیگر، مقادیر شیب تافل بالاتر بیانگر این موضوع است که

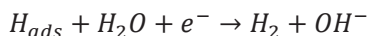
الکتروکاتالیست در تسریع واکنش، کمتر مؤثر است و به پتانسیل اضافه بیشتری برای افزایش نرخ واکنش نیاز دارد. به‌عنوان مثال، الکتروکاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین معمولاً شیب‌های تافل پایینی دارند و به دلیل کارایی بالای خود در HER به‌عنوان معیار طلایی شناخته می‌شوند. همچنین مطالعات اخیر نشان داده‌اند که بهینه‌سازی مورفولوژی سطح و ساختار الکترونیکی الکتروکاتالیست‌ها می‌تواند به طور قابل توجهی شیب تافل را کاهش دهد و آن‌ها را به کارایی پلاتین نزدیک‌تر کند. همانطور که ذکر شد، استفاده از تحلیل شیب تافل، کمک به درک مکانیزم HER می‌کند. به طور کلی، مکانیزم انجام واکنش HER روی سطح یک الکتروود در محیط قلیایی شامل مراحل زیر می‌باشد [۲۲]:

مرحله اول) مرحله جذب الکتروشیمیایی (مرحله ولمر):



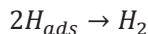
در این مرحله، مولکول‌های آب روی سطح الکتروکاتالیست تجزیه می‌شوند، به طوری که یون هیدروکسید ( $OH^-$ ) در محلول باقی می‌ماند و اتم هیدروژن ( $H_{ads}$ ) روی سطح الکتروکاتالیست جذب می‌شود. اگر واکنش ولمر (با شیب تافل ۱۲۰ میلی ولت بر دهه جریان) کنترل‌کننده باشد، به معنای این است که تخلیه بار به کندی انجام می‌شود.

مرحله دوم) مرحله دفع الکتروشیمیایی (مرحله هیروفسکی):



در این مرحله،  $H_{ads}$  با یک مولکول آب و یک الکترون واکنش می‌دهد تا هیدروژن مولکولی ( $H_2$ ) و  $OH^-$  دیگری تشکیل شود. همچنین اگر واکنش هیروفسکی (با شیب تافل ۴۰ میلی ولت بر دهه جریان)، کنترل‌کننده باشد به معنای این است که واکنش الکتروشیمیایی کنترل‌کننده است.

مرحله سوم) مرحله به هم پیوستن و دفع شیمیایی (مرحله تافل):

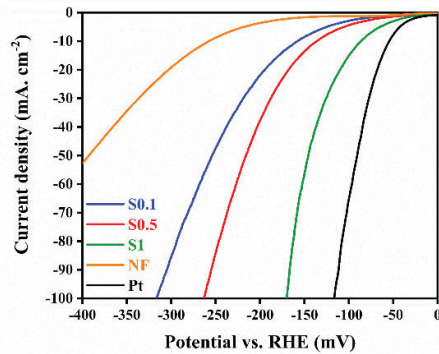


در این مرحله دو اتم  $H_{ads}$  روی سطح الکتروکاتالیست با هم ترکیب شده و  $H_2$  تشکیل می‌دهند که از سطح جدا می‌شود. درنهایت اگر واکنش تافل (با شیب تافل ۳۰ میلی ولت بر دهه جریان)، کنترل‌کننده باشد به معنای این است  $H_{ads}$  روی سطح آرام حرکت می‌کند.

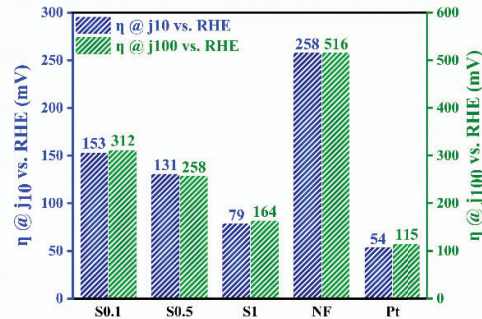
بنابراین با توجه به توضیحات، واکنش تولید گاز هیدروژن می‌تواند از دو مسیر انجام شود: الف) واکنش ولمر- هیروفسکی و ب) واکنش ولمر-تافل که هر یک از مراحل ولمر، هیروفسکی و تافل می‌توانند کنترل‌کننده واکنش باشند [۲۳]. شیب تافل نمونه‌های سنتز شده مطابق شکل ۲ قسمت (c)، ترسیم شده‌اند. نمونه S1 با کمترین شیب تافل (۶۲ میلی ولت بر دهه جریان) پس از پلاتین (۴۰ میلی ولت بر دهه جریان)، نسبت به نمونه‌های S0.5 و فوم نیکل (به ترتیب ۹۶ و ۱۵۹ میلی ولت بر دهه جریان)، نشان‌دهنده این موضوع است که این نمونه سریع‌ترین سینتیک واکنش HER را دارا می‌باشد که علت آن اثر هم‌افزایی نیکل، منگنز و فسفر باشد که به مقادیر زیادی در این نمونه حضور دارند. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که نمونه S1 در میان نمونه‌های سنتز شده از مکانیزم ولمر-هیروفسکی تبعیت می‌کند. درنهایت، برای مقایسه کلی دوفاکتور مهم پتانسیل اضافه در چگالی جریان  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  و شیب تافل، شکل ۲ قسمت (d)، ترسیم شد که نشان می‌دهد نمونه S1 به‌عنوان نمونه بهینه دارای کمترین پتانسیل اضافه و شیب تافل نسبت به سایر نمونه‌های سنتز شده می‌باشد.

در ادامه آزمون‌های الکتروشیمیایی، آزمون ولتامتری چرخه ای (CV) در ناحیه غیرفاردادی و نرخ‌های روبش مختلف برای اندازه‌گیری مساحت فعال شیمیایی (ECSA) از طریق محاسبه ظرفیت خازن لایه دوگانه ( $C_{dl}$ )، به منظور سنجش عملکرد نمونه‌های سنتز شده، مطابق با شکل ۳ (a,b) انجام شد که براساس آن، مشاهده می‌شود که با افزایش نرخ روبش، مساحت داخل منحنی بسته تغییرات چگالی جریان بر حسب پتانسیل به دلیل افزایش جریان غیرفاردادی، برای تمام نمونه‌ها، افزایش می‌یابد.

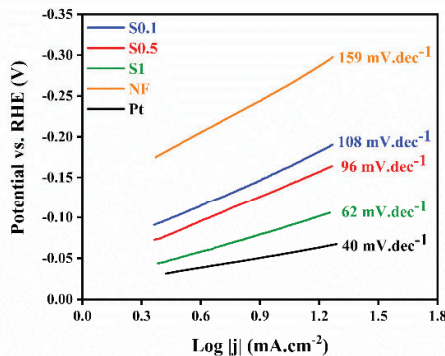
(a)



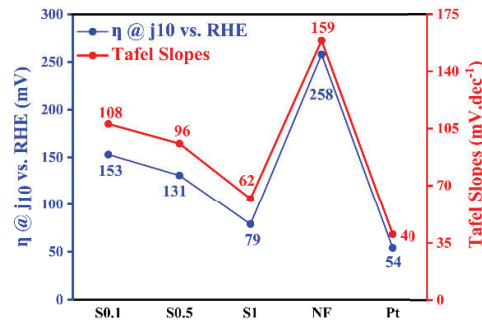
(b)



(c)



(d)



شکل ۲- (a) منحنی‌های LSV الکترودهای سنتز شده، (b) مقایسه نتایج منحنی‌های LSV الکترودهای سنتز شده، (c) شیب تافلای الکترودهای سنتز شده، (d) مقایسه نتایج منحنی‌های LSV و شیب تافلای الکترودهای سنتز شده.

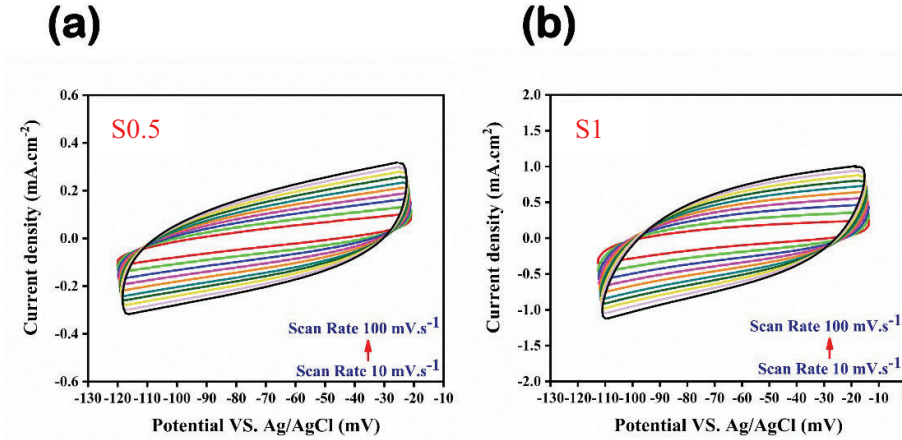
همان‌طور که گفته شد، یکی از رایج‌روش‌ها برای محاسبه ECSA، محاسبه  $C_{dl}$  که همان شیب منحنی اختلاف چگالی جریان کاتدی و آندی در پتانسیل میانی ( $\Delta j$ ) برحسب نرخ روبش است، می‌باشد. بنابراین ECSA مطابق با رابطه زیر، محاسبه می‌شود [۲۴]:

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s}$$

مطابق این رابطه، نمونه S1، بیشترین مقدار ECSA را دارا است که بدین معنی است که این نمونه به دلیل دارا بودن تعداد زیادی نانوصفحه تشکیل شده بر روی سطح، می‌تواند مکان‌های فعال سطحی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها، برای HER فراهم کند که باعث بهبود رفتار الکتروکاتالیستی می‌شود.

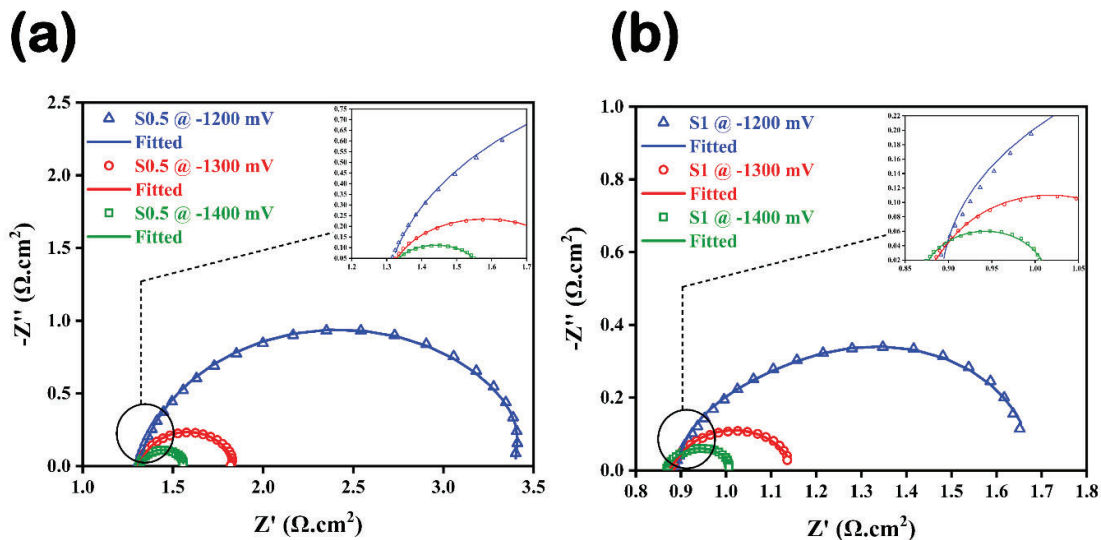
به‌منظور مطالعه عمیق‌تر و تحلیل فرآیندهای الکتروشیمیایی سطح مشترک الکترودهای سنتز شده با الکترولیت و همچنین مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ )، از آزمون طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. به‌طور کلی، EIS به‌عنوان یک تکنیک غیرمخرب، با اعمال سیگنال متناوب کوچک و همچنین اندازه‌گیری پاسخ جریان سیستم الکتروشیمیایی، در فرکانس‌های مختلف، امپدانس را اندازه‌گیری می‌کند. به‌عبارت ساده‌تر، امپدانس، مقاومت در برابر جریان متناوب (AC) می‌باشد [۲۵]. منحنی‌های

نایکوئیست حاصل از آزمون EIS در مقادیر مختلف مزاد پتانسیل (۱۲۰۰، ۱۳۰۰، و ۱۴۰۰ میلی ولت نسبت به Ag/AgCl) برای تمامی الکترودهای سنتز شده در شکل ۴ (a,b) نمایش داده شده است.



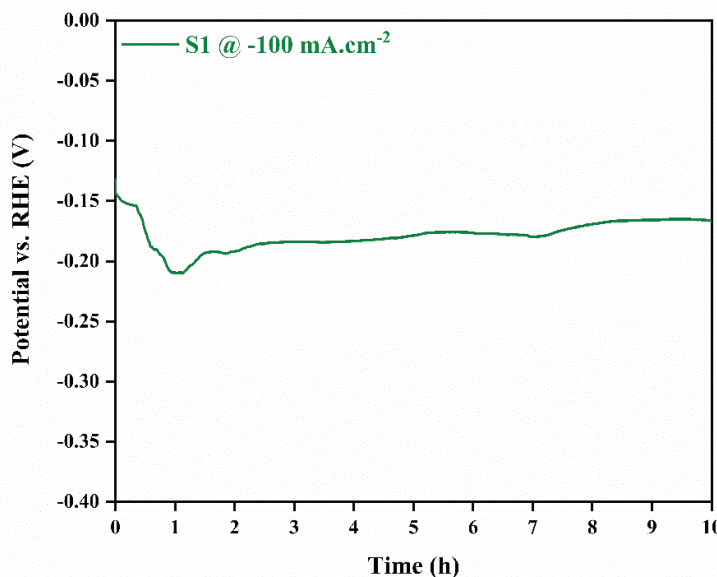
شکل ۳- (a,b) منحنی‌های CV الکترودهای سنتز شده.

مقاومت انتقال بار، یکی از پارامترهای قابل توجه و با اهمیت در بررسی سینتیک HER و رسانایی الکتریکی سطح می‌باشد [۲۶]. منحنی‌های نایکوئیست در شکل ۴ (a,b) نشان می‌دهند که در همه نمونه‌های سنتز شده با افزایش مزاد پتانسیل کاتدی، قطر نیم دایره‌ها، کاهش می‌یابد که این موضوع منجر به افزایش سینتیک HER می‌شود. به وضوح قابل مشاهده است که نمونه S1 با کمترین  $R_{ct}$  ( $0.279 \Omega.cm^2$ ) نسبت به نمونه ( $0.518 \Omega.cm^2$ ) را دارا است که تاثیر از چگالی جریان پوشش‌دهی را نشان می‌دهد و همچنین بیانگر مطلوب بودن رسانایی الکتریکی سطح، بالاترین سینتیک HER و انتقال سریع‌تر الکترون در این نمونه می‌باشد که در نهایت منجر به رفتار الکتروکاتالیستی بهتری برای الکتروکاتالیست می‌شود.



شکل ۴- (a,b) منحنی‌های نایکوئیست الکترودهای سنتز شده.

توانایی یک الکتروکاتالیست موثر در حفظ فعالیت‌های الکتروشیمیایی خود در مدت زمان‌های طولانی، بدون تغییرات قابل توجه در ساختار یا کارایی آن، اهمیت بسزایی در کاربردهای عملی دارد [۲۷]. در نتیجه، جهت ارزیابی این ویژگی، پایداری نمونه S1 به عنوان نمونه بهینه، با تکنیک کروئوپتانسیومتري به مدت ۱۰ ساعت در چگالی جریان کاتدی  $100 \text{ A.cm}^{-2}$  در دمای محیط و در محلول ۱ مولار KOH مطابق با شکل ۵ تحت آزمایش قرار گرفت و تغییرات در فعالیت آن در طی این مدت زمان، ثبت شد. همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه دارای کمترین تغییرات پتانسیل سطح (کمتر از  $10 \text{ mV}$ ) است که پایداری امیدوارکننده‌ای را از خود نشان می‌دهد به طوری که از دیگر نشانه‌های آن، راحت جدا شدن حباب‌های هیدروژن از سطح الکتروود می‌باشد. بنابراین، با توجه به نتایج بدست‌آمده‌ای که ذکر شد، این نمونه دارای پایداری مطلوبی در فعالیت الکتروشیمیایی می‌باشد.



شکل ۵- منحنی پایداری (آزمون کروئوپتانسیومتري) نمونه بهینه به مدت ۱۰ ساعت.

بنابراین با توجه به نتایج ذکر شده، عملکرد مطلوب الکتروکاتالیست NiMnP@NF برای فرآیند HER را می‌توان ناشی از عوامل زیر دانست:

(۱) افزایش فعالیت ذاتی الکتروکاتالیست به دلیل وجود همزمان عناصر نیکل، منگنز و فسفر که کمک به بهبود HER می‌کنند. بالاخص وجود فسفر با الکترون‌گاتیوی بالا و همچنین منگنز که باعث تنظیم انرژی آزاد جذب شده و افزایش فعالیت ذاتی را تسهیل می‌بخشد.

(۲) افزایش سطح فعال به دلیل سنتز نانو ساختاری همچون نانوصفحه که موجب افزایش سینتیک HER از طریق افزایش مکان‌های فعال سطحی جهت انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شود.

(۳) همچنین، حضور نانوصفحات که موجب تسریع بخشیدن آزادسازی حباب‌های هیدروژن از روی سطح می‌شود که در افزایش پایداری و فعالیت الکتروکاتالیستی، نقش به‌سزایی دارد.



- [1] S. S. Kumar and H. Lim, "An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production," *Energy reports*, vol. 8, pp. 13793-13813, 2022.
- [2] M. El-Shafie, "Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review," *Results in Engineering*, vol. 20, p. 101426, 2023.
- [3] S. Sebbahi *et al.*, "A comprehensive review of recent advances in alkaline water electrolysis for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 82, pp. 583-599, 2024.
- [4] A. Vazhayil, J. Thomas, A. Kumar PP, and N. Thomas, "Hydrogen Production from Water Electrolysis: The Role of OER and HER Electrocatalysts," in *Transition Metal-Based Electrocatalysts: Applications in Green Hydrogen Production and Storage*: ACS Publications, 2023, pp. 73-119.
- [5] H. Tüysüz, "Alkaline water electrolysis for green hydrogen production," *Accounts of Chemical Research*, vol. 57, no. 4, pp. 558-567, 2024.
- [6] J. Yu *et al.*, "Recent advancements in two-dimensional transition metal dichalcogenide materials towards hydrogen-evolution electrocatalysis," *Green Energy & Environment*, 2024.
- [7] A. S. Emam, M. O. Hamdan, B. A. Abu-Nabah, and E. Elnajjar, "A review on recent trends, challenges, and innovations in alkaline water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 64, pp. 599-625, 2024.
- [8] B. A. Horri and H. Ozcan, "Green hydrogen production by water electrolysis: Current status and challenges," *Current opinion in green and sustainable chemistry*, vol. 47, p. 100932, 2024.
- [9] W. Raza, K. Ahmad, F. G. Alvarado, and T. H. Oh, "Progress in 2D MoS<sub>2</sub>-Based Advanced Materials for Hydrogen Evolution and Energy Storage Applications," *Inorganics*, vol. 13, no. 2, p. 47, 2025.
- [10] N. Podrojková, A. Gubóová, M. Streckova, and R. Oriňaková, "A Study of the Mechanism of the Hydrogen Evolution Reaction Catalysed by Molybdenum Phosphide in Different Media," *Materials Today Sustainability*, p. 101141, 2025.
- [11] H. Xiong *et al.*, "Self-Supported Metallic Alkaline Hydrogen Evolution Electrocatalysts Tolerant for Ampere-Level Current Densities," *Advanced Energy Materials*, vol. 15, no. 7, p. 2404077, 2025.
- [12] R. Saini, F. Naaz, A. H. Bashal, A. H. Pandit, and U. Farooq, "Recent advances in nitrogen-doped graphene-based heterostructures and composites: mechanism and active sites for electrochemical ORR and HER," *Green Chemistry*, vol. 26, no. 1, pp. 57-102, 2024.
- [13] Y. Jia *et al.*, "Deactivation mechanism for water splitting: Recent advances," *Carbon Energy*, vol. 6, no. 7, p. e528, 2024.
- [14] Y. Lee *et al.*, "Basics, developments, and strategies of transition metal phosphides toward electrocatalytic water splitting: beyond noble metal catalysts," *Journal of Materials Chemistry A*, 2024.
- [15] F. Zhou, Y. Zhou, G.-G. Liu, C.-T. Wang, and J. Wang, "Recent advances in nanostructured electrocatalysts for hydrogen evolution reaction," *Rare Metals*, vol. 40, pp. 3375-3405, 2021.
- [16] W. Wu, S. Luo, Y. Huang, H. He, P. K. Shen, and J. Zhu, "Recent advances in transition metal phosphide-based heterostructure electrocatalysts for the oxygen evolution reaction," *Materials Chemistry Frontiers*, vol. 8, no. 4, pp. 1064-1083, 2024.
- [17] H. Wang *et al.*, "Recent Progress in Balancing the Activity, Durability, and Low Ir Content for Ir-Based Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts in Acidic Media," *Small*, vol. 21, no. 6, p. 2410407, 2025.



- [18] K. S. Exner, "Four Generations of Volcano Plots for the Oxygen Evolution Reaction: Beyond Proton-Coupled Electron Transfer Steps?," *Accounts of Chemical Research*, vol. 57, no. 9, pp. 1336-1345, 2024/05/07 2024.
- [19] D. T. Tran *et al.*, "Current status of developed electrocatalysts for water splitting technologies: from experimental to industrial perspective," *Nano Convergence*, vol. 12, no. 1, p. 9, 2025.
- [20] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Andreozzi, and R. Marotta, "Metal-based semiconductor nanomaterials for photocatalysis," in *Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy*: Elsevier, 2018, pp. 187-213.
- [21] M. Shoaib *et al.*, "Review of single-atom electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions from water-splitting," *Fuel*, vol. 390, p. 134704, 2025.
- [22] Y. Li, G. Chen, L. Fei, W. Zhou, and Z. Shao, "Designing Better Electrocatalysts via Ion Exchange for Water Splitting," *Advanced Functional Materials*, vol. 35, no. 13, p. 2417880, 2025.
- [23] F. Wang *et al.*, "Recent achievements in noble metal-based oxide electrocatalysts for water splitting," *Materials Horizons*, 2025.
- [24] C. Xu *et al.*, "Transition metal-based heterojunctions for alkaline electrocatalytic water splitting," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 523, p. 216287, 2025.
- [25] A. Dong, T. Yang, J. Xue, H. Gao, and L. Che, "Transition metal phosphide electrocatalysts for efficient oxygen evolution reaction," *Applied Surface Science*, p. 163769, 2025.
- [26] Q. Wang, R. He, F. Yang, X. Tian, H. Sui, and L. Feng, "An overview of heteroatom doped cobalt phosphide for efficient electrochemical water splitting," *Chemical Engineering Journal*, vol. 456, p. 141056, 2023.
- [27] L. Hong, C. Jing, Y. Zhang, H. Huang, Q. Jiang, and J. Tang, "Heterostructures with transition metal sulfides and transition metal phosphide: NiMnS/FeP achieve efficient seawater OER," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 13, no. 1, p. 115224, 2025.

## سنتز و بهینه‌سازی پوشش‌های هسته-پوسته Ni-P@Ni-S بر بستر فوم نیکل بمنظور بهبود عملکرد الکتروکاتالیستی در تصاعد هیدروژن از فرآیند آبکافت

توحید حسین‌زاده<sup>۱</sup>، علی طالبی<sup>۱</sup>، نیما بهادری‌فر<sup>۲</sup>، قاسم براتی‌دریند<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک دانشگاه مانیوتوبا ونیپگ

۳- دانشیار گروه مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه فردوسی مشهد

baratidarband@um.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش، نانو ساختار Ni-P@Ni-S@Ni foam به صورت گالوانواستاتیک (Ni-S)-سیکلی (Ni-P) سنتز شد و عملکرد آن در واکنش تصاعد هیدروژن (HER) ارزیابی گردید. تحلیل LSV نشان داد که نمونه بهینه 20-cycle Ni-P@Ni-S دارای  $\eta_{10} = -173 \text{ mV}$  و  $\eta_{100} = -84/7 \text{ mV}$  و شیب تافل آن به  $-84 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  کاهش یافته است که نسبت به فوم نیکل بهبود چشمگیری دارد. همچنین نتایج EIS نشان داد که مقاومت انتقال بار (Rct) در نمونه بهینه به طور محسوسی کاهش یافته و کمترین مقدار را با  $2 \text{ cm}^{-2} \cdot \Omega$  در بین تمامی نمونه‌ها ارائه می‌دهد که بیانگر رسانایی بالاتر و انتقال بار سریع‌تر در حضور لایه فسفید است. افزون‌براین، مقدار ECSA با استفاده از ظرفیت لایه-دوگانه محاسبه شد و نمونه‌های رسوب‌داده‌شده افزایش ۱۷ تا ۳۰ برابری مساحت را نشان دادند که در نمونه بهینه این مقدار به  $900 \text{ cm}^2$  رسید که حاکی از افزایش چشمگیر تعداد سایت‌های فعال برای HER می‌باشد. در مجموع، نتایج نشان می‌دهد که ساختار هسته-پوسته Ni-P@Ni-S@NF یک الکتروکاتالیست کارآمد و کم‌هزینه با عملکرد HER بهبود یافته است.

کلمات کلیدی: Ni-P@Ni-S، تصاعد هیدروژن، مقاومت انتقال بار، نانو ساختار.

### ۱- مقدمه

نیاز فوری بشر به مقابله با تغییرات اقلیمی و کاهش آلودگی هوا ناشی از سوخت‌های فسیلی، اهمیت تولید هیدروژن پاک را به عنوان یک حامل انرژی پایدار دوجندان کرده است حال آنکه تولید هیدروژن بدون کربن از طریق الکترولیز آب می‌تواند به طور چشمگیری انتشار  $\text{CO}_2$  و آلاینده‌های خطرناک را کاهش دهد، اما گسترش صنعتی آن به دلیل اتکای فرایند به کاتالیست‌های گران‌قیمت گروه پلاتین محدود مانده است [۱، ۲]. از این‌رو، توسعه کاتالیست‌های پایدار، ارزان و مبتنی بر عناصر فراوان، یک چالش اساسی علمی و فناورانه محسوب می‌شود.

فوم نیکل (NF) به دلیل ساختار سه‌بعدی متخلخل، رسانایی بالا و پایداری مکانیکی، بستر بسیار مناسبی برای کاتالیست‌های واکنش تکامل هیدروژن (HER) به شمار می‌آید [۱، ۳]. در میان مواد غیرنجیب، سولفیدهای نیکل (Ni-S) و فسفیدهای نیکل (Ni-P) به علت قابلیت تنظیم ترکیب، انرژی‌های جذبی مطلوب برای هیدروژن و فعالیت ذاتی مناسب، جایگاه ویژه‌ای یافته‌اند [۴، ۵]. الکترودیپوزیشن روشی قدرتمند برای رشد مستقیم و بدون بایندر لایه‌های Ni-S و Ni-P بر سطح فوم نیکل است که کنترل دقیقی بر مورفولوژی، فاز و ضخامت فراهم می‌آورد [۶، ۷]. در مورد Ni-S، الکترودیپوزیشن پتانسیواستاتیک یا گالوانواستاتیک امکان ایجاد بافت‌های سلسله‌مراتبی با سطح فعال بالا و انتقال جرم مؤثر را فراهم می‌کند [۸، ۹]. همچنین، پایداری الکترودهای Ni-S تحت شرایط طولانی HER با طراحی‌های مورفولوژی مناسب، بهبود یافته که از بازآرایی یا تخریب سطحی جلوگیری می‌کنند [۱۰]. از سوی دیگر، لایه‌های آمورف Ni-P که به صورت یک مرحله‌ای بر NF رسوب داده می‌شوند، فعالیت HER در بازه pH گسترده، رسانایی بالا و اورپتانسیل‌های کم را نشان می‌دهند [۵، ۷]. ساختار الکترونی اصلاح‌شده



ناشی از حضور فسفر—از جمله ایجاد گونه‌های سطحی P و بهبود جذب هیدروژن—نقش مهمی در رفتار سینتیکی ممتاز-Ni-P ایفا می‌کند [۵]. معیارهای فرایندی از جمله ترکیب حمام، جریان یا پتانسیل و دما تأثیر چشمگیری بر ویژگی‌های فازی و عملکرد کاتالیستی این دو سیستم دارند [۶، ۱۱]. افزون بر این، رشد مستقیم کاتالیست بر NF از مقاومت بایندر جلوگیری کرده و تماس الکتریکی قوی را برای چگالی جریان‌های بالا تضمین می‌کند [۳، ۱۱]. مطالعات تطبیقی نشان می‌دهد که Ni-S سطح فعال و لبه‌های بیشتری فراهم می‌کند، در حالی که Ni-P انتقال بار سریع‌تر و شیب تافل پایین‌تری ارائه می‌دهد و این دو رفتار مکمل یکدیگرند [۴، ۵]. همچنین، راهبردهای هیبریدی مبتنی بر ترکیب فازهای سولفیدی و فسفیدی بر بستر نیکل برای ایجاد هم‌افزایی الکترونی و بهبود فعالیت HER پیشنهاد شده‌اند [۲، ۱۲]. مرورهای اخیر نیز نقش الکترودیپوزیشن را در تولید کاتالیست‌های Ni-S، Ni-P و ساختارهای ترکیبی قابل تنظیم بر پایه فوم نیکل برجسته می‌سازد [۳، ۱۳].

در این پژوهش، ما با الهام از رویکردهای نوین در مهندسی الکترودهای چندمرحله‌ای، ابتدا ساختار نانومتخلخل Ni-S را بر روی فوم نیکل ایجاد کرده و سپس لایه فسفیدی را به صورت Ni-P@Ni-S بر آن نشانیدیم تا از هم‌افزایی میان سطح فعال گسترده فاز سولفیدی و سینتیک انتقال بار بهبودیافته در فاز فسفیدی بهره‌برداری کنیم؛ ساختار یکپارچه حاصل، بنا بر فرض پژوهش، قادر است چگالی بالایی از سایت‌های کاتالیستی در بخش سولفیدی فراهم آورد، هم‌زمان انتقال الکترون سریع و انرژی‌های بهینه جذب هیدروژن را از بخش فسفیدی ارائه کند و در نهایت از طریق پایداری بین‌فازی، دوام الکتروده را در عملکرد طولانی‌مدت افزایش دهد.

## ۲- روش پژوهش

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

برای انجام این پژوهش، مواد شیمیایی شامل نیکل سولفات  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، اسید بوریک  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ، تیئوره  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ، سدیم هیپوفسفات  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، کلرید سدیم  $\text{NaCl}$  و تری‌سدیم سیترات دهیدراته  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  از برند مرک استفاده شد. در تمامی مراحل آزمایش نیز از آب دیونیزه به منظور محلول سازی استفاده شد.

### ۲-۲- سنتز الکتروده

در این مطالعه، از فوم نیکل به عنوان بستر اصلی برای ساخت الکترودهای Ni-P و ساختار نهایی Ni-P@Ni-S استفاده شد. در آغاز، فوم نیکل با استفاده از اتانول و دستگاه اولتراسونیک چربی‌زدایی گردید. سپس نمونه‌ها به مدت ۶۰ ثانیه در محلول ۲۰٪ HCl غوطه‌ور شدند تا لایه‌های اکسیدی از سطح آن‌ها حذف گردد. پس از آماده‌سازی، فرآیند پوشش‌دهی که شامل دو مرحله متوالی است آغاز شد.

در گام نخست، لایه سولفیدی بر روی فوم نیکل به روش گالوانواستاتیک ایجاد شد. ترکیب حمام الکترودیپوزیشن مرحله نخست در جدول ۱ آورده شده است.



جدول ۱- ترکیب حمام رسوب نشانی مرحله نخست (Ni-S)

ماده	فرمول شیمیایی	غلظت (g.l <sup>-1</sup> )
سولفات نیکل	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	۱۳۰
تیواوره	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	۱۵۰
بریک اسید	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	۴۰
تری سدیم سیترات	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	۷۰
سدیم کلراید	NaCl	۳۵

دمای حمام در ۵۵ °C ثابت نگه داشته شد و مقدار pH=۴.۲ تنظیم گردید. برای ایجاد ساختار نانومتخلخل Ni-S، چگالی جریان‌های ۵، ۱۰، ۳۰ و ۵۰ mA.cm<sup>-2</sup> به ترتیب در زمان‌های ۵، ۱۰، ۳۰ و ۲ دقیقه بر نمونه‌ها اعمال شد. این مرحله منجر به تشکیل ساختار Ni-S با مورفولوژی متخلخل بهینه شد.

در مرحله دوم، پوشش فسفیدی به شکل سیکنی جهت تشکیل ساختار نهایی Ni-P@Ni-S اعمال شد. ترکیبات حمام رسوب‌نشانی Ni-P در جدول ۲ آمده است.

دمای حمام در ۴۸ °C ثابت و مقدار pH=۱۴ نگهداری شد. در این مرحله، نمونه‌ی Ni-S به عنوان الکترود کاری، الکترود SCE به عنوان الکترود مرجع و پلاتین به عنوان الکترود شمارنده در سل الکتروشیمیایی قرار گرفتند. عملیات رسوب‌نشانی به روش ولتامتری چرخه‌ای (CV) برای ۵ و ۲۰ سیکل بر روی نمونه اعمال شد. پس از پایان رسوب‌نشانی، تمامی نمونه‌ها با آب مقطر شسته و در دمای محیط خشک شدند.

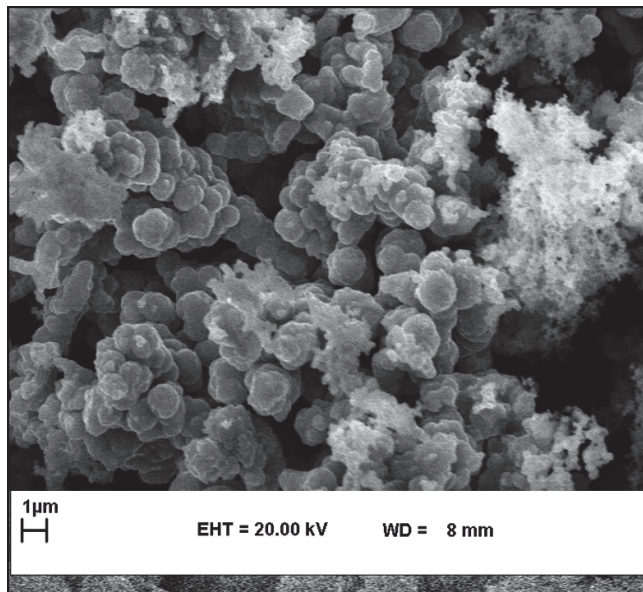
جدول ۲- ترکیب حمام رسوب‌نشانی مرحله دوم (Ni-P)

ماده	فرمول شیمیایی	غلظت (M)
سولفات نیکل	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	۰/۰۵
سدیم هیپوفسفات	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	۰/۵
تری سدیم سیترات	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	۰/۱

برای بررسی ساختار سطحی و مورفولوژی نانویی الکترودهای سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی در یک سل سه‌الکترودی انجام گرفت؛ به این صورت که نمونه‌های سنتز شده به عنوان الکتروکاتیود، الکتروکاتالیست و الکتروانود SCE به عنوان الکتروکاتالیست مرجع مورد استفاده قرار گرفتند.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

پوشش نانوساختار متخلخل Ni-P@Ni-S با استفاده از SEM مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ تصویر SEM نمونه ۲۰ سیکل Ni-P را نشان می‌دهد. طبق مشاهدات، مورفولوژی نانوساختار متخلخل ایجاد شده به شکل تصادفی می‌باشد. پوشش نانوساختار متخلخل Ni-P@Ni-S که به صورت رسوب‌نشانی بر روی فوم نیکل ایجاد می‌شود، می‌تواند با ترکیب سطح ویژه بالا و بهبود انتقال بار، عملکرد الکتروکاتالیستی را به‌طور چشمگیری ارتقا دهد [۱۴]. فوم نیکل به‌خودی‌خود یک داربست سه‌بعدی و بسیار رسانا فراهم می‌کند که رهاسازی گاز و بهره‌برداری حداکثری از کاتالیست را تسهیل می‌سازد [۳]. فرآیند رسوب‌نشانی الکتروکاتالیستی امکان رشد همگن و بدون نیاز به بایندر، برای فازهای سولفیدی و فسفیدی را فراهم می‌آورد و مورفولوژی‌های متخلخلی ایجاد می‌کند که تعداد سایت‌های فعال الکتروشیمیایی را افزایش می‌دهد [۷، ۸]. هسته‌های سولفیدی (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) معمولاً دارای لبه‌های فعال فراوان و سطح الکتروشیمیایی مؤثر بزرگ است که برای جذب واکنش‌دهنده‌ها مناسب می‌باشد [۱۵، ۱۶]. پوسته‌های فسفیدی (Ni-P آمورف یا نانوبلورین) رسانایی الکترونی را بهبود می‌بخشد و انرژی جذب هیدروژن را تنظیم می‌کند، که در نتیجه باعث کاهش پتانسیل اضافی و شیب تافل در واکنش HER می‌شود [۱۷، ۱۸]. بررسی‌های اخیر روی آلیاژهای نیکل رسوب‌نشانی شده تأکید می‌کنند که کنترل دقیق شیمی حمام و مدل اعمال پتانسیل برای دستیابی مجدد به این نانوساختارها و تبدیل آن‌ها به الکتروکاتالیست‌های HER/OER پایدار و کم‌هزینه ضروری است [۱۳، ۱۹].

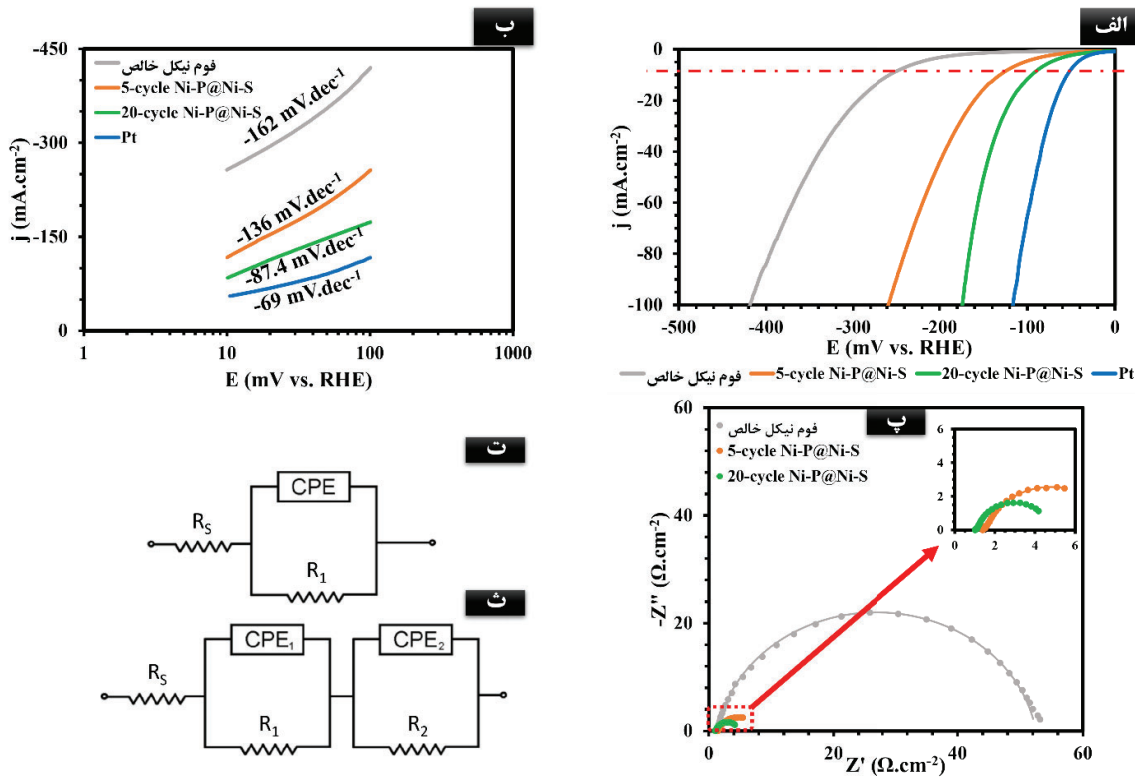


شکل ۱- تصویر SEM نمونه 20-cycle Ni-P@Ni-S (ساختار هسته-پوسته که مورفولوژی کلی ناشی از Ni-S می‌باشد و Ni-P روی آن ایجاد می‌گردد).

نمونه‌های Ni-S رسوب‌نشانی شده روی فوم نیکل در منحنی‌های LSV معمولاً کاهش قابل توجهی در اورپتانسیل شروع و افزایش چگالی جریان در پتانسیل برابر نشان می‌دهند که بیانگر افزایش سطح فعال الکتروشیمیایی و دسترسی آسان‌تر به

سایتهای واکنش است [۲۰، ۲۱]. نمودارهای تافل برای این الکترودها نیز معمولاً شیب‌های متوسط تا کم‌تری نسبت به فوم نیکل خالص نشان می‌دهند که معرف سینتیک بهبودیافته فرایند HER است [۲۲، ۲۳]. ساختارهای نانومتخلخل Ni-S که از طریق الکترودیپوزیشن روی NF تشکیل می‌شوند، با ایجاد لبه‌ها و گوشه‌های فعال بیشتر و افزایش مساحت سطح مؤثر، جریان‌های بزرگ‌تری را در ولتاژهای کمتر حاصل می‌کنند [۲۰، ۲۱].

در شکل ۲-الف منحنی ولتامتری روبشی خطی (LSV) برای نمونه‌های مختلف در قسمت کاتدی رسم شده است. همانگونه که از شکل ۲-الف و ۲-ب می‌توان فهمید، با افزایش تعداد سیکل رسوب‌نشانی Ni-P رفتار بهبود یافته و به پلاتین نزدیک‌تر شده است. شیب تافل کمتر نیز در نتیجه بهبود سینتیک واکنش است. افزودن پوشش فسفیدی Ni-P به روی هسته Ni-S (تشکیل ساختار هسته-پوسته) به‌طور معمول انتقال بار الکترون را تسهیل کرده و انرژی جذب هیدروژن را تنظیم می‌کند، که در عمل به کاهش اورپتانسیل و شیب تافل منجر می‌شود [۷، ۱۴]. مطالعات مقایسه‌ای و مروری نشان داده‌اند که ترکیب فسفید با سولفید و کنترل شرایط رسوب‌دهی می‌تواند همزمان قابلیت تبادل الکترون و پایداری ساختاری را افزایش داده و کارایی HER را بهبود بخشد [۲۴، ۲۵]. در نتیجه، معماری‌های Ni-P@Ni-S/NF معمولاً منحنی‌های LSV با اورپتانسیل کمتر در چگالی‌های مرجع (مثل  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) و شیب تافل پایین‌تر ارائه می‌دهند که نشان‌دهنده سینتیک سریع‌تر و دسترسی بهتر به سایتهای فعال است [۷، ۱۴]. نتایج HER نمونه‌ها در جدول ۳ گزارش شده است.



شکل ۲- نمودارهای الف (الف LSV ب) شیب تافل پ) EIS نمونه‌های پوشش دهی شده و فوم نیکل خالص همراه با مدار معادل ت) فوم نیکل خالص و ث) نمونه‌های پوشش دهی شده

جدول ۳- نتایج نمودارهای LSV در چگالی جریان های ۱۰ و ۱۰۰ mA.cm<sup>-2</sup> و شیب Tafel برای نمونه ها

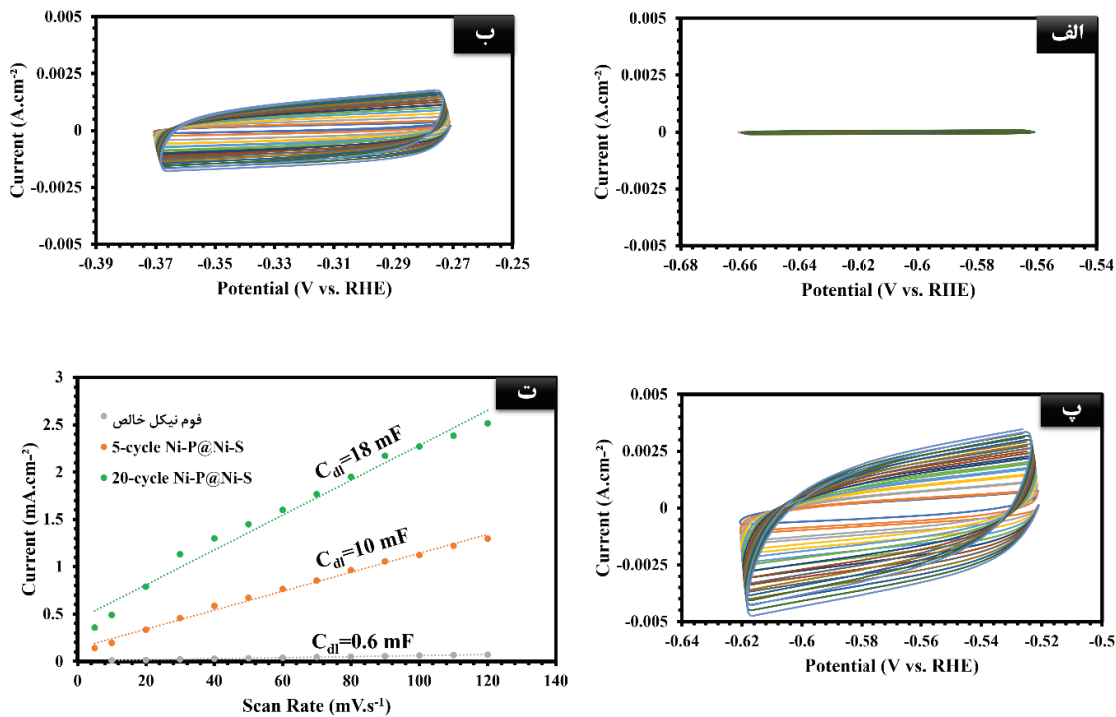
نمونه	$\eta_{10}$	$\eta_{100}$	شیب Tafel (mV.dec <sup>-1</sup> )
فوم نیکل خالص	-۲۵۷	-۴۲۰	-۱۶۲
5-cycle Ni-P@Ni-S	-۱۱۷	-۲۵۶	-۱۳۶
20-cycle Ni-P@Ni-S	-۸۴	-۱۷۳	-۸۷/۴
Pt	-۵۵	-۱۲۰	-۶۹

جدول ۴- تایج EIS نمونه ها شامل مقاومت انتقال بار ( $R_1$ ) و مقاومت محلول ( $R_s$ ) همراه با ظرفیت خازنی

نمونه	$R_s$ ( $\Omega.cm^{-2}$ )	$R_1$ ( $\Omega.cm^{-2}$ )	$R_2$ ( $\Omega.cm^{-2}$ )	$CPE_1$	$CPE_2$	$n_1$	$n_2$
فوم نیکل خالص	۰/۹۷۶	۵۴/۳	-	۰/۰۰۰۸	-	۰/۸۹۱	-
5-cycle Ni-P@Ni-S	۱/۳۶۶	۱۰	۲/۲۳	۰/۰۲۰۸	۰/۰۳۴۳	۰/۹۴۸	۰/۳۴۱
20-cycle Ni-P@Ni-S	۱	۶/۴۲	۰/۲۴	۰/۰۲۱۶	۰/۰۱۷۷	۰/۸۵۴	۰/۵۷۴

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای پوشش هسته-پوسته Ni-P@Ni-S روی فوم نیکل معمولاً کاهش قابل توجه مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) را نشان می‌دهد که دلالت بر تسریع انتقال الکترون در مرز فاز نسبت به نمونه فوم نیکل خالص دارد [۲۴، ۲۶]. در ساختارهای Ni-S خالص، مانند NiS<sub>2</sub> رسوب‌داده شده بر فوم نیکل، مطالعات پیشین مقادیر نسبتاً متوسطی از  $R_{ct}$  را گزارش کرده‌اند که بیانگر رسانایی مناسب اما محدود است اما ماهیت فلزی سولفیدهای نیکل در کنار پوسته رسانای Ni-P موجب افت بیشتر مقاومت شده و این امر به افزایش چگالی جریان HER در اورپتانسیل‌های پایین‌تر منجر می‌شود [۲۷-۲۹]. در شکل ۲-پ با رسوب‌دهی یکنواخت لایه Ni-P، نمودار نایکوئیست به‌طور محسوسی کوچک‌تر می‌شود که کاهش چشمگیر  $R_{ct}$  را نشان می‌دهد. این کاهش امپدانس ناشی از رسانایی الکترونی بالای فسفیدهای نیکل است که انتقال سریع‌تر الکترون در مرز مشترک کاتالیست-الکترولیت را تسهیل می‌کند. [۲۴، ۲۵]. بنابراین، کنترل دقیق پارامترهای رسوب‌دهی برای کمینه‌سازی  $R_{ct}$  و دستیابی به کاتالیست HER با مصرف انرژی پایین و پایداری بالا بر پایه فوم نیکل حیاتی است [۳۰]. گزارش‌های منتشرشده درباره سایر سیستم‌های هسته-پوسته مبتنی بر نیکل نیز چنین رفتار هم‌افزایی EIS را تأیید کرده و نشان می‌دهند که طراحی‌های یکپارچه فسفید-سولفید رویکردی مؤثر برای کاهش تلفات انتقال بار و کاهش موانع انرژی در واکنش تکامل هیدروژن هستند [۳۱]. بدلیل نانوساختار متخلخل بوجود آمده از مدار معادل دو حلقه برای برون‌یابی نمونه‌های سنتز شده استفاده شد (شکل ۲-ث) که حلقه نخست مربوط به واکنش الکتروشیمیایی اصلی در سطح فعال بوده و حلقه دوم اثر پوشش متخلخل را نشان می‌دهد. برای برازش داده‌های نمونه فوم خالص، از مدار تک حلقه (شکل ۲-ت) استفاده شد. نتایج EIS در جدول ۴ گزارش شده است.

تحلیل سطح فعال الکتروشیمیایی (ECSA) در ساختار Ni-P@Ni-S@Ni Foam نشان می‌دهد که این معماری هسته-پوسته باعث افزایش چشمگیر تعداد سایت‌های فعال و در نتیجه بهبود قابل توجه عملکرد واکنش HER می‌شود [۳۲، ۳۳]. در مطالعات گذشته گزارش شده است که تشکیل نانوساختارهای متخلخل Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> بر روی فوم نیکل، به دلیل سطح ویژه بالا و مسیرهای انتقال بار کوتاه، موجب افزایش جدی سطح فعال الکتروشیمیایی می‌شود و بنابراین توانایی جذب و تبدیل گونه‌های واکنشی را تقویت می‌کند [۸]. افزودن یک لایه Ni-P بر این ساختار، مقدار ECSA را بیشتر افزایش می‌دهد؛ زیرا لایه فسفیدی نه تنها پوشش یکنواخت‌تری ایجاد می‌کند، بلکه نواقص سطحی، لبه‌های فعال و سایت‌های ناپیوسته بیشتری فراهم می‌آورد که از نظر شیمیایی برای HER مطلوب‌اند [۳۴، ۳۵]. در شکل ۳ (الف تا پ) به کمک ولتامتری سیکلی (CV) در بازه غیر فارادیک مقدار ظرفیت لایه دوگانه محاسبه شد (شکل ۳-ت) و با تقسیم عدد حاصل بر C<sub>s</sub> مساحت فعال تخمین زده شد که به ترتیب برای فوم نیکل خالص، 5-cycle Ni-P@Ni-S و 20-cycle Ni-P@Ni-S مساحت‌های ۳۰، ۵۰۰ و ۹۰۰ cm<sup>2</sup> از ای cm<sup>2</sup> هندسی از نمونه اندازه‌گیری شد. (جدول ۵)



شکل ۳- نمودار CV (الف) فوم نیکل خالص (ب) 5-cycle Ni-P@Ni-S و (پ) 20-cycle Ni-P@Ni-S در نرخ روبش ۵ تا ۱۲۰ mV.s<sup>-1</sup> همراه با (ت) نمودار جریان بر حسب نرخ روبش

مطالعات گزارش شده نشان می‌دهد که معماری‌های هیبریدی سولفید-فسفید اغلب مقادیر C<sub>dl</sub> و ECSA محاسبه شده بر اساس آن را چندین برابر بیشتر از نمونه‌های تک فاز نشان می‌دهند که با پتانسیل‌های اضافی HER پایین‌تر و چگالی‌های جریان بهبود یافته مرتبط است [۱۶، ۳۷]. این افزایش ECSA به معنی افزایش تعداد مراکز فعال برای جذب H<sup>+</sup> بوده و در نتیجه سینتیک HER تسریع می‌شود، به گونه‌ای که پتانسیل اضافی کاهش یافته و نرخ انتقال بار افزایش می‌یابد [۳۴، ۳۶]. همچنین حضور لایه Ni-P موجب بهبود پایداری طولانی‌مدت الکتروکاتود می‌شود، زیرا سطح بزرگ‌تر مانع از غیرفعال شدن سایت‌ها در طول چرخه‌های متعدد می‌شود و پایداری ساختاری-شیمیایی را تقویت می‌کند. چنین رفتار هم‌افزایانه‌ای، الکترودهای Ni-P@Ni-S را به یکی از رویکردهای بسیار مؤثر برای ارتقای کارایی الکترودهای ارزان‌قیمت مبتنی بر نیکل در تولید هیدروژن تبدیل می‌کند.

جدول ۵- نتایج ECSA نمونه‌ها با برون‌یابی  $C_{dl}$  از نمودار CV و تقسیم بر ظرفیت خازنی ویژه ( $C_s=20 \mu F.cm^{-2}$ )

نمونه	$C_{dl}$ (mF)	ECSA ( $cm^2$ )
فوم نیکل خالص	۰/۶	۳۰
5-cycle Ni-P@Ni-S	۱۰	۵۰۰
20-cycle Ni-P@Ni-S	۱۸	۹۰۰

در این پژوهش، با سنتز ساختار هسته-پوسته Ni-P@Ni-S بر پایه فوم نیکل و بررسی دقیق ویژگی‌های مورفولوژیکی، الکتروشیمیایی و انتقال بار، کارایی این سیستم در HER به صورت جامع ارزیابی شد. نتایج SEM نشان داد که تشکیل نانوساختار متخلخل Ni-S و سپس پوشش‌دهی کنترل‌شده Ni-P، ساختاری پایدار، همگن و دارای سطح فعال گسترده ایجاد می‌کند. بررسی LSV و محاسبه پارامترهای عملکردی شامل  $\eta_{10}$ ،  $\eta_{100}$  و شیب تافل نشان داد که افزایش تعداد سیکل‌های رسوب Ni-P تا ۲۰ سیکل موجب بهبود انتقال بار و کاهش موانع سینتیکی می‌شود. تحلیل EIS نیز کاهش قابل توجه مقاومت انتقال بار را در نمونه‌های حاوی Ni-P تأیید کرد، به گونه‌ای که هدایت الکترونی و تبادل بار در ساختار هسته-پوسته بهبود چشمگیری یافت. همچنین، ارزیابی ECSA نشان داد که مقدار سطح فعال در نمونه‌های دارای Ni-P افزایش یافته و در نتیجه، سینتیک HER تسریع می‌شود. بر اساس تمامی داده‌های ساختاری، الکتروشیمیایی و امپدانس، مشخص شد که نمونه 20-cycle Ni-P@Ni-S بهینه‌ترین الکتروکاتالیزور است؛ چراکه تعادل مطلوبی میان تخلخل، پوشش فسفیدی، انتقال بار و سطح فعال ارائه می‌دهد و عملکرد HER آن به طور محسوسی به الکتروکاتالیزور پلاتین نزدیک شده است. این نتایج نشان می‌دهد که مهندسی چندمرحله‌ای Ni-P@Ni-S رویکردی کارآمد برای توسعه الکتروکاتالیزورهای کم‌هزینه و پربازده در تولید سبز هیدروژن است.

#### ۴- مراجع

- 1- J. Lu, T. Xiong, W. Zhou, L. Yang, Z. Tang, and S. Chen, "Metal Nickel Foam as an Efficient and Stable Electrode for Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Electrolyte under Reasonable Overpotentials," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 8, no. 8, pp. 5065–5069, Feb. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b00233.
- 2- G. Dhakal, S. Sahoo, K. P. Sharma, and G.-L. Zhao, "A Review on the Recent Advancements of Ni-Based Sulfides and Mixed Sulfides for Supercapacitors and Electrocatalysis (Oxygen Evolution Reaction)," Molecules, vol. 30, no. 13, p. 2877, July 2025, doi: 10.3390/molecules30132877.
- 3- M. S. Ratsoma et al., "Application of Nickel Foam in Electrochemical Systems: A Review," J. Electron. Mater., vol. 52, no. 4, pp. 2264–2291, Feb. 2023, doi: 10.1007/s11664-023-10244-w.
- 4- Y. Choi, J.-H. Lee, and D. H. Youn, "A Review of Stoichiometric Nickel Sulfide-Based Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media," Molecules, vol. 29, no. 20, p. 4975, Oct. 2024, doi: 10.3390/molecules29204975.
- 5- N. Podrojková, A. Gubóová, M. Streckova, F. Kromka, and R. Oriňaková, "Experimental and computational analysis of Ni-P and Fe-P metal foams for enhanced hydrogen evolution reaction in alkaline media," Sustainable Energy Fuels, vol. 9, no. 18, pp. 5044–5056, 2025, doi: 10.1039/d5se00527b.
- 6- C. Miao et al., "Facile Electrodeposition of Amorphous Nickel/Nickel Sulfide Composite Films for High-Efficiency Hydrogen Evolution Reaction," ACS Appl. Energy Mater., vol. 4, no. 1, pp. 927–933, Jan. 2021, doi: 10.1021/acsam.0c02863.
- 7- A. B. Silva, M. Medina, L. A. Goulart, and L. H. Mascaro, "One-step electrodeposited nickel phosphide electrode for pH-universal electrochemical hydrogen production," Electrochimica Acta, vol. 475, p. 143679, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.electacta.2023.143679.



- 8- I. A. Poimenidis, M. Lykaki, N. Papakosta, P. A. Loukakos, N. Kallithrakas Kontos, and M. Konsolakis, "One-step electrodeposition of NiS heterostructures on nickel foam electrodes for hydrogen evolution reaction: On the impact of thiourea content," *Results in Chemistry*, vol. 6, p. 101216, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.rechem.2023.101216.
- 9- X. Yi, C. Kirk, and N. Robertson, "Achieving Complete Conversion from Nickel Foam to Nickel Sulfide Foam for a Freestanding Hybrid-Supercapacitor Electrode," *ChemElectroChem*, vol. 11, no. 19, Sept. 2024, doi: 10.1002/celec.202400383.
- 10- M. Salmi et al., "Enhanced efficiency and durability of nickel sulfide catalyst integrated with reduced graphene oxide: Exploring hierarchically porous structures for methanol oxidation reaction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 100, pp. 580–595, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.12.285.
- 11- R. Bojîncă, R. Muntean, R. Crişan, and A. Kellenberger, "Nickel Electrocatalysts Obtained by Pulsed Current Electrodeposition from Watts and Citrate Baths for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media," *Materials*, vol. 18, no. 12, p. 2775, June 2025, doi: 10.3390/ma18122775.
- 12- A. Irshad and N. Munichandraiah, "Electrodeposited Nickel–Cobalt–Sulfide Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 23, pp. 19746–19755, May 2017, doi: 10.1021/acsami.6b15399.
- 13- K. Shan et al., "Ni foam based catalysts for hydrogen evolution: from laboratory research to industrial applications," *Chemical Engineering Journal*, vol. 518, p. 164801, Aug. 2025, doi: 10.1016/j.cej.2025.164801.
- 14- T. Hosseinzadeh, G. Barati Darband, E. Hassanizadeh, and N. Bahadroifar, "Electrodeposited Binder-free Ni-PNi-S for Efficient Energy Saving Hydrogen Production Assisted by Urea Oxidation Reaction," *Nanoscale Adv Mater*, vol. 1, no. 1, Aug. 2024, doi: 10.22034/nsam.2024.03.04.
- 15- Y. Shen, J. Bai, H. Wei, J. Gu, and Q. Cao, "Recent Strategies for Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Based Electrocatalysts with Enhanced Hydrogen Evolution Performance: A Tutorial Review," *IJMS*, vol. 26, no. 8, p. 3771, Apr. 2025, doi: 10.3390/ijms26083771.
- 16- M. Mottakin et al., "Synergistic Effect of Allium-like Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub> & Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> Electrodeposited on Nickel Foam for Enhanced Water Splitting Activity," *Chemistry □ An Asian Journal*, vol. 19, no. 16, Aug. 2023, doi: 10.1002/asia.202300532.
- 17- E. J. Popczun et al., "Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 25, pp. 9267–9270, June 2013, doi: 10.1021/ja403440e.
- 18- W. Fu et al., "Electrodeposition of dense spherical Ni<sub>3</sub>P on nickel foam cathode enhance nitrate electrochemical reduction via promoting nitrate adsorption," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 12, no. 6, p. 114815, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.jece.2024.114815.
- 19- N. Lotfi and G. Barati Darband, "A review on electrodeposited metallic Ni-based alloy nanostructure for electrochemical hydrogen evolution reaction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 70, pp. 301–314, June 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.05.121.
- 20- M. Zhu, M. Liu, and J. Zhang, "Influence of deposition conditions on performance of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> as the bifunctional electrocatalyst in alkaline solutions by galvanostatic deposition," *RSC Adv.*, vol. 14, no. 41, pp. 29800–29811, 2024, doi: 10.1039/d4ra04667f.
- 21- J.-T. Ren and Z.-Y. Yuan, "Hierarchical Nickel Sulfide Nanosheets Directly Grown on Ni Foam: A Stable and Efficient Electrocatalyst for Water Reduction and Oxidation in Alkaline Medium," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 5, no. 8, pp. 7203–7210, July 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b01419.
- 22- L. Wang et al., "Electrodeposited Ni–Co–S nanosheets on nickel foam as bioelectrochemical cathodes for efficient H<sub>2</sub> evolution," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 11, pp. 6583–6591, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.001.
- 23- J. Zhu et al., "Nanostructured Fe-Doped Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction with High Stability at an Industrially-Relevant Current Density," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 16, no. 43, pp. 58520–58535, Oct. 2024, doi: 10.1021/acsami.4c09821.
- 24- A. Shahroudi, M. Esfandiari, and S. Habibzadeh, "Nickel sulfide and phosphide electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: challenges and future perspectives," *RSC Adv.*, vol. 12, no. 45, pp. 29440–29468, 2022, doi: 10.1039/d2ra04897c.



- 25- Y. Xiao et al., "Interface Engineering of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>@CoFe-P Core-Shell Enhances Alkaline Seawater Hydrogen Evolution Reaction," *ChemCatChem*, May 2025, doi: 10.1002/cctc.202500255.
- 26- W. Zhou, J. Zhao, J. Guan, M. Wu, and G.-R. Li, "Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> in Situ Grown on Ni Foam Coupled with Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as an Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution," *ACS Omega*, vol. 4, no. 23, pp. 20244–20251, Nov. 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b02555.
- 27- Y. J. Yang and X. Hu, "Nanoporous Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Film on Ni Foam as Highly Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution in Acidic Electrolyte," *Russ J Electrochem*, vol. 55, no. 2, pp. 88–96, Feb. 2019, doi: 10.1134/s1023193519010154.
- 28- L. K. Putri, B.-J. Ng, R. Y. Z. Yeo, W.-J. Ong, A. R. Mohamed, and S.-P. Chai, "Engineering nickel phosphides for electrocatalytic hydrogen evolution: A doping perspective," *Chemical Engineering Journal*, vol. 461, p. 141845, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.141845.
- 29- X. Ma, J. Yang, X. Xu, H. Yang, and C. Peng, "NiSe/Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> on nickel foam as an ultra-high-rate HER electrocatalyst: common anion heterostructure with built-in electric field and efficient interfacial charge transfer," *RSC Adv.*, vol. 11, no. 55, pp. 34432–34439, 2021, doi: 10.1039/d1ra06183f.
- 30- A. Raveendran, M. Chandran, and R. Dhanusuraman, "A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts," *RSC Adv.*, vol. 13, no. 6, pp. 3843–3876, 2023, doi: 10.1039/d2ra07642j.
- 31- L. Peng, C. Wang, Q. Wang, R. Shi, T. Zhang, and G. I. N. Waterhouse, "Rationally Designed Ni–Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Interfaces for Efficient Overall Water Electrolysis," *Adv Energy and Sustain Res*, vol. 2, no. 11, May 2021, doi: 10.1002/aesr.202100078.
- 32- W. Zheng, M. Liu, and L. Y. S. Lee, "Best Practices in Using Foam-Type Electrodes for Electrocatalytic Performance Benchmark," *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 10, pp. 3260–3264, Sept. 2020, doi: 10.1021/acseenergylett.0c01958.
- 33- K. Cheng et al., "Core–Shell Heterostructure of NiFe LDH Nanosheets on Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Nanorods for Robust Oxygen Evolution," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 8, no. 43, pp. 20882–20891, Oct. 2025, doi: 10.1021/acsnm.5c03612.
- 34- A. M. Aldawsari, M. N. Shaddad, and S. A. Aladeemy, "Development of Ni-P-N-C/Nickel Foam for Efficient Hydrogen Production via Urea Electro-Oxidation," *Catalysts*, vol. 15, no. 7, p. 662, July 2025, doi: 10.3390/catal15070662.
- 35- H. Wang et al., "Ni<sub>2</sub>P nanocrystals embedded Ni-MOF nanosheets supported on nickel foam as bifunctional electrocatalyst for urea electrolysis," *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, Nov. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-00776-8.
- 36- J. Liang, Y. Liu, Z. Wang, Y. Jia, Z. Ding, and L. Gao, "Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>@MoO<sub>3</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AMO/NF core–shell heterostructure for high performance alkaline overall water splitting," *Discover Nano*, vol. 20, no. 1, July 2025, doi: 10.1186/s11671-025-04283-x.
- 37- S. Zhang et al., "In situ fabrication of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>S heterojunction on nickel foam as a highly efficient and durable electrocatalyst for overall water splitting," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 678, pp. 804–818, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.jcis.2024.09.110.

## بررسی تاثیر آلاینده بور بر ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی هیدروژن فوم نیکل با پوشش اکسید گرافن

محمد رضا اسدی<sup>۱</sup>، حسین آقاجانی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجو، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، نارمک، تهران، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، نارمک، تهران، ایران

\* [haghajani@iust.ac.ir](mailto:haghajani@iust.ac.ir)

### چکیده

در سال‌های اخیر با توجه به خواص اکسید گرافن، استفاده از آن در کاربردهای ذخیره‌سازی هیدروژن مورد توجه واقع شده است. به منظور بررسی میزان جذب هیدروژن، پوششی از اکسید گرافن به علاوه آلاینده بور و بدون این عوامل با استفاده از پوشش‌دهی هیدروترومال بر روی فوم نیکل اعمال می‌شود. ابتدا یک لایه اکسید گرافن از طریق روش پوشش‌دهی هیدروترومال بر روی فوم نیکل تحت شرایطی پوشش داده می‌شود. اکسید گرافن با استفاده از روش هامرز بهبود یافته سنتز شده است. مجموعه آنالیزها برای بررسی پوشش اکسید گرافن، شامل روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی مورفولوژی نمونه و رامان (Raman) در راستای شناسایی نقص در اکسید گرافن است. آنالیزهای الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای (CV)، باردهی - تخلیه گالوانواستات (GCD) جهت بررسی میزان جذب هیدروژن و آنالیز طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با هدف بررسی رفتار الکتروشیمیایی سطح پوشش استفاده شد. نتایج SEM، لایه‌ای بودن پوشش را نشان می‌دهند. فوم نیکل با پوشش اکسید گرافن، دارای ظرفیت ذخیره‌سازی  $7.39 \text{ mAhg}^{-1}$  و نمونه با پوشش اکسید گرافن و آلاینده بور با ظرفیت  $24.6 \text{ mAhg}^{-1}$ ، میزان ذخیره‌سازی هیدروژن بالاتری را به دلیل افزایش میزان سطح ویژه و تخلخل دارد.

کلمات کلیدی: اکسید گرافن، ذخیره‌سازی هیدروژن، پوشش‌دهی هیدروترومال، تاثیر عوامل آلاینده

### ۱- مقدمه

منابع انرژی تجدیدپذیر، مانند خورشید و باد، به دلیل ماهیت متناوب خود، نیازمند سیستم‌های ذخیره‌سازی کارآمد هستند. در این میان، هیدروژن به عنوان یک حامل انرژی پاک، بدون آلودگی، سازگار با محیط زیست و با چگالی انرژی بالا، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱]. با این وجود، مانع اصلی در تجاری‌سازی اقتصاد هیدروژنی، ذخیره‌سازی ایمن و کارآمد آن به دلیل چگالی حجمی پایین و ماهیت بسیار پراکنده آن است [۲]. در میان روش‌های مختلف، ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی هیدروژن به عنوان یک روش امیدوارکننده، توجه روزافزونی را به خود جلب کرده است [۳].

مواد کربنی، به‌ویژه گرافن و مشتقات آن مانند اکسید گرافن (GO)، به دلیل مساحت سطح ویژه بسیار بالا ( $2630 \text{ m}^2$  متر مربع بر گرم) و رسانایی الکتریکی مطلوب، گزینه‌های ایده‌آلی برای الکترودهای ذخیره‌سازی هیدروژن محسوب می‌شوند [۴]. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که آلاییدن (Doping) گرافن با هترواتم‌ها، خواص الکترونیکی آن را تنظیم می‌کند. به‌طور خاص، آلاییدن با بور (B-doping) با ایجاد مراکز فعال کاتالیزوری بیشتر، ظرفیت ذخیره‌سازی را به طور قابل توجهی بهبود می‌بخشد [۵]. همچنین، استفاده از بسترهای سه‌بعدی مانند فوم نیکل (NF) به دلیل ساختار متخلخل و بهبود دسترسی الکترولیت، پایداری سیستم را افزایش می‌دهد. در این راستا، قربانی و همکاران با سنتز فوم گرافن سه‌بعدی به ظرفیت ذخیره‌سازی  $321$  میلی‌آمپر ساعت بر گرم دست یافتند و آقاجانی و همکاران نیز نشان دادند که آلایش هترواتم‌ها بر روی فوم گرافن، پایداری الکتروشیمیایی را به طور چشمگیری افزایش می‌دهد [۶].

علیرغم این پیشرفت‌ها، هنوز یک مطالعه تطبیقی مستقیم بین اثر آلاینده با عنصر بور که مستقیماً به روش هیدروترمال درجا (in-situ) بر روی بستر فوم نیکل سنتز شده باشند، انجام نشده است. بنابراین، هدف اصلی این پژوهش، سنتز و ایجاد پوشش اکسید گرافن خالص و اکسید گرافن آلاینده شده با هترواتم بور (B) بر روی فوم نیکل به روش هیدروترمال درجا است. این مطالعه بر دو فرضیه اصلی استوار است؛ اولاً، فرض بر این است که آلاینده با بور، به دلیل الکترون‌گاتیوی بالا و ایجاد مراکز فعال بیشتر، منجر به ظرفیت ذخیره‌سازی بیشتر در مقایسه با نمونه عاری از آلاینده خواهد شد. ثانیاً، انتظار می‌رود روش سنتز درجا به دلیل ایجاد اتصال قوی‌تر لایه GO به بستر NF، پایداری چرخه‌ای بهتری نسبت به ساختارهای مشابه ایجاد کند. در نهایت، عملکرد الکتروشیمیایی و ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن این دو نمونه جهت یافتن ساختار بهینه با یکدیگر مقایسه و تحلیل خواهند شد.

## ۲- روش پژوهش

### ۱-۲- مواد و وسایل مورد نیاز

تمامی مواد شیمیایی شامل پودر گرافیت، اسید سولفوریک (۹۸٪)، اسید فسفریک (۸۵٪)، پتاسیم پرمنگنات ( $KMnO_4$ )، هیدروژن پراکسید ( $H_2O_2$ )، اسید کلریدریک ( $HCl$ )، اسید بوریک ( $H_3BO_3$ ) و آب مقطر با گرید آزمایشگاهی و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. بسترهای مورد استفاده فوم نیکل (NF) با ابعاد ۱\*۲ سانتی‌متر بودند. وسایل شامل همزن مغناطیسی، سانتریفیوژ، دماسنج، بشر، ارتکلاو و آون می‌باشد.

### ۲-۲- سنتز اکسید گرافن (GO)

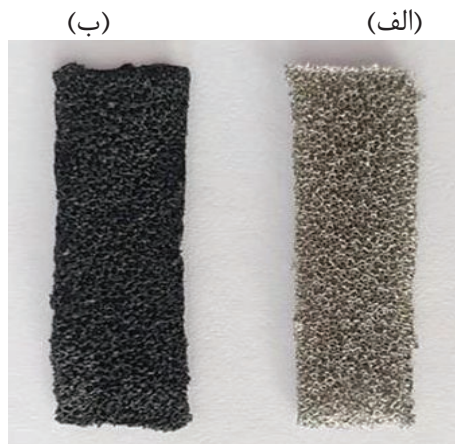
نانو ورق‌های اکسید گرافن بر اساس روش بهبود یافته هامرز (Improved Hummers' Method) سنتز شدند [۷]. به طور خلاصه، ۱ گرم پودر گرافیت در ۲۰۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک در حمام یخ دیسپرس شد. سپس ۳ گرم پتاسیم پرمنگنات به تدریج و با کنترل دما (زیر ۱۰ درجه سانتی‌گراد) به مخلوط اضافه گردید. پس از هم‌زدن، ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به تدریج افزوده شد و واکنش با افزودن ۲۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید متوقف گردید. محصول حاصل پس از شستشوی متوالی با اسید کلریدریک و سانتریفیوژ (۴۵۰۰ دور در دقیقه)، به مدت ۲ ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت تا سوسپانسیون پایدار اکسید گرافن تهیه شود.



شکل ۱-۲ اکسید گرافن سنتز شده به روش هامرز بهبود یافته

## ۳-۲- سنتز الکترودهای NF/GO و NF/GO-B

درحالی‌که روش‌های متنوعی مانند CVD، غوطه‌وری (dip coating) یا رسوب‌دهی الکتروفورتیک برای پوشش‌دهی وجود دارد، در این پژوهش از روش هیدروترمال درجا (in-situ) به منظور ایجاد اتصال قوی و مستقیم کامپوزیت بر بستر استفاده شد. ابتدا، بسترهای فوم نیکل (NF) جهت حذف آلودگی‌های سطحی، در اسید کلریدریک شسته و خشک شدند؛ سپس جهت تهیه نمونه NF/GO، یک قطعه فوم نیکل تمیز و فعال شده، در ۳۵ میلی‌لیتر از سوسپانسیون اکسید گرافن (با غلظت ۲٫۵ گرم بر لیتر) در یک اتوکلاو تفلونی غوطه‌ور شد. اتوکلاو مهر و موم شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار گرفت.



شکل ۲-۲ الف) فوم نیکل بدون پوشش ب) فوم نیکل با پوشش اکسید گرافن

جهت تهیه نمونه آلاینده با بور (NF/GO-B)، ۰٫۳ گرم اسید بوریک ( $H_3BO_3$ ) به عنوان پیش‌ماده بور، در آب مقطر ۸۰ درجه سانتی‌گراد حل شد. این محلول به ۳۵ میلی‌لیتر سوسپانسیون اکسید گرافن افزوده شد و قطعه فوم نیکل در آن غوطه‌ور گردید. این نمونه نیز تحت همان شرایط هیدروترمال (۱۲ ساعت در ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد) قرار گرفت. تمامی نمونه‌ها پس از خنک شدن طبیعی تا دمای محیط، از محلول خارج و به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. افزایش وزن ۶٫۸ میلی‌گرمی در نمونه NF/B-GO، نشان‌دهنده پوشش‌دهی موفقیت‌آمیز بود.

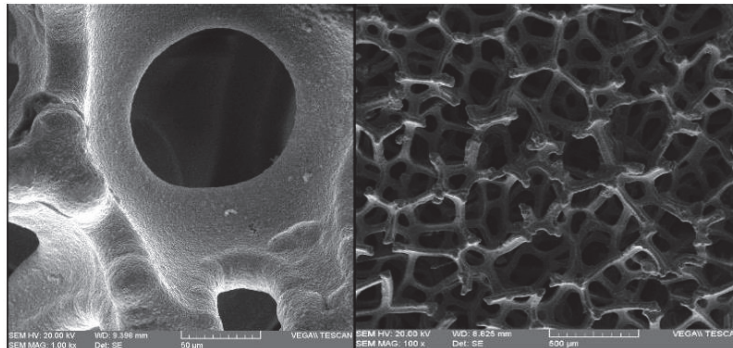
## ۴-۲- مشخصه‌یابی و ارزیابی خواص

به منظور بررسی مورفولوژی سطح، تایید ساختار و ارزیابی عملکرد الکترودها، از آنالیزهای زیر استفاده شد: جهت انجام بررسی ساختاری و عنصری، مورفولوژی سطح پوشش‌ها و ساختار متخلخل نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) (آزمایشگاه آریا الکترون اپتیک) استفاده شد. هم‌چنین، تایید حضور عناصر (کربن، اکسیژن، نیکل و بور) و نقشه‌برداری عنصری توسط طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) متصل به دستگاه SEM انجام گرفت. جهت آنالیز کیفی گرافن، تایید ساختار گرافنی و ارزیابی میزان نقص ساختاری (بررسی پیک‌های D و G)، از طیف‌سنجی رامان (آزمایشگاه مرجع دانشگاه علم و صنعت ایران) استفاده شد. ارزیابی الکتروشیمیایی و بررسی عملکرد ذخیره‌سازی هیدروژن، توسط یک سیستم سه الکترودی شامل الکترود کار (نمونه‌های سنتز شده NF/GO و NF/GO-B)، الکترود مرجع نقره/نقره (Ag/AgCl) و الکترود کمکی پلاتین (Pt) در الکترولیت ۳ مولار KOH انجام شد. آزمایشات الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخه‌ای (CV)، شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک (GCD) (جهت محاسبه ظرفیت) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) (جهت بررسی مقاومت‌ها) بودند.

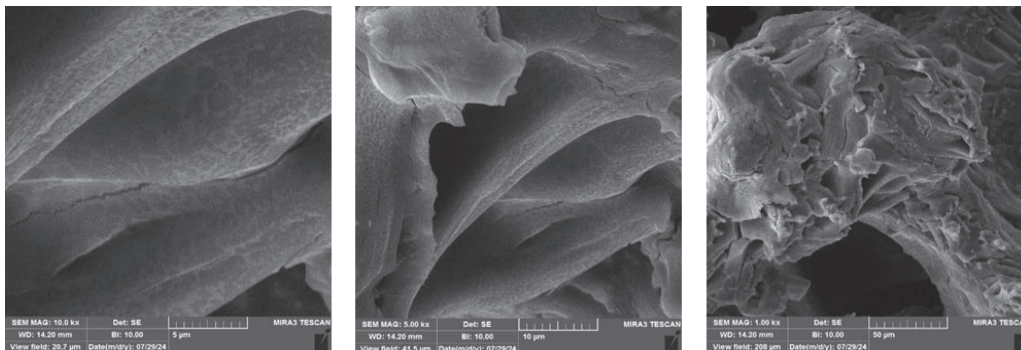
### ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

#### ۱-۳- تحلیل ساختاری و مورفولوژی (SEM, EDX, Raman)

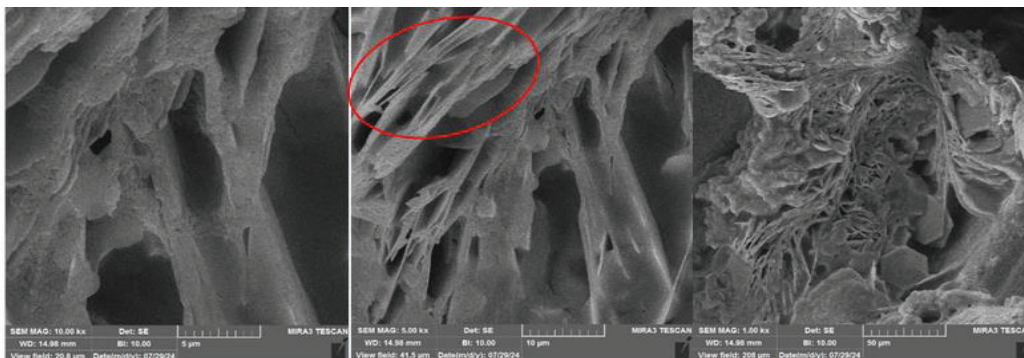
بررسی مورفولوژی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) انجام شد. شکل ۱-۳، ساختار سه‌بعدی و متخلخل فوم نیکل (NF) را با منافذی در محدوده ۵۰ تا ۲۰۰ میکرومتر نشان می‌دهد. این ساختار، سطح ویژه بالایی را برای پوشش‌دهی فراهم می‌کند. در نمونه NF/GO (شکل ۲-۳)، نانولایه‌های اکسید گرافن به دلیل غلظت کم، به سختی قابل مشاهده بودند. ترکیب‌هایی بر سطح نمونه مشاهده شد که می‌تواند نشان‌دهنده نیروی چسبندگی ناکافی بین لایه GO و بستر NF باشد. در نمونه NF/GO-B (شکل ۳-۳)، افزودن اسید بوریک منجر به افزایش آگلومره شدن لایه‌های GO شد و پوشش‌دهی عمدتاً در سطوح داخلی منافذ NF صورت پذیرفت.



شکل ۱-۳- تصویر SEM فوم نیکل بدون پوشش در بزرگنمایی‌های مختلف

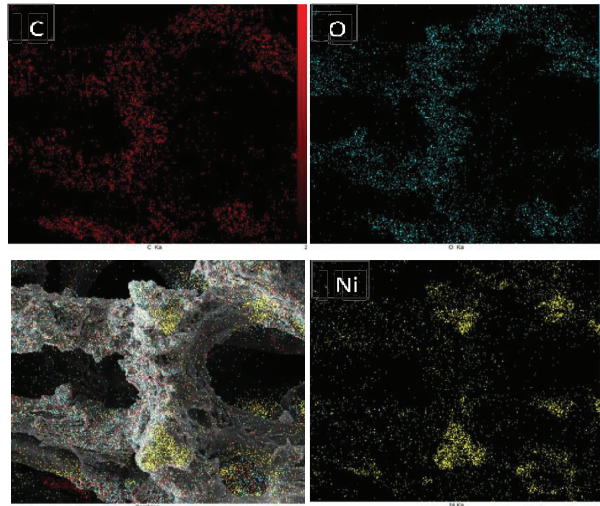


شکل ۲-۳- تصاویر FE-SEM از نمونه NF/GO در بزرگنمایی‌های مختلف

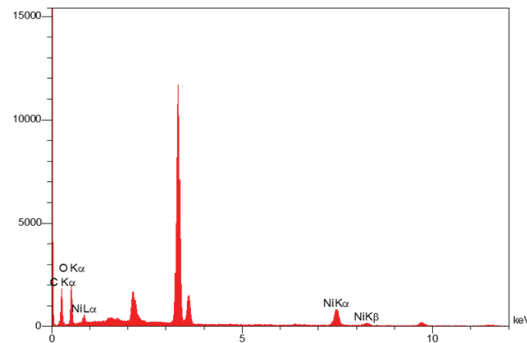


شکل ۳-۳- تصاویر FE-SEM از نمونه NF/GO-B در بزرگنمایی‌های مختلف

نقشه‌برداری MAP (شکل ۳-۴) و آنالیز عنصری EDX (شکل ۳-۵)، برای نمونه NF/GO، توزیع تقریباً یکنواخت عناصر کربن (C) و اکسیژن (O) را نشان می‌دهد که وجود اکسید گرافن را تأیید می‌کند. با این حال، نقاطی با غلظت بالای نیکل (Ni) مشاهده شد که نشان‌دهنده عدم پوشش‌دهی کامل بستر است. در نمونه NF/GO-B (جدول ۳-۲)، علاوه بر C، O و Ni، حضور عنصر بور (B) با غلظت وزنی حدود ۲ درصد تأیید گردید. این نتیجه، موفقیت‌آمیز بودن آرایش بور در ساختار اکسید گرافن طی فرآیند هیدروترمال را اثبات می‌کند.



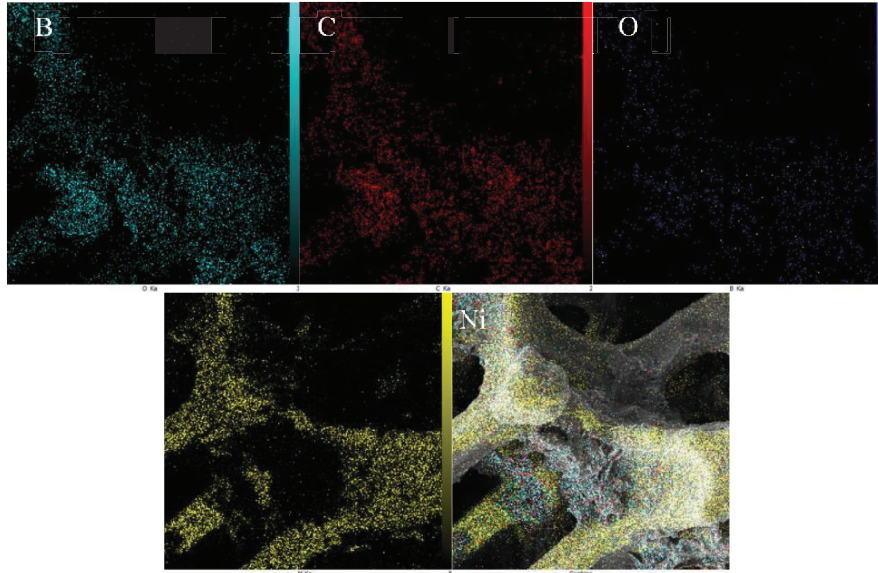
شکل ۳-۴- تصاویر آنالیز MAP نمونه NF/GO



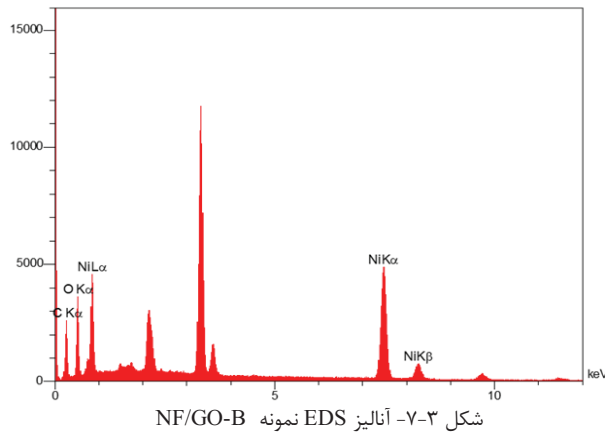
شکل ۳-۵- آنالیز EDS نمونه NF/GO

جدول ۳-۱- آنالیز عددی MAP از نمونه NF/GO

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Ox%	Pk/Bg
C	Ka	88.4	118.8213	0.2512	0.0993	31.57	43.81	0.3146	0.00	348.92
O	Ka	115.2	86.8681	0.3329	0.1316	48.52	50.54	0.2712	0.00	219.00
Ni	Ka	99.2	0.7676	0.4159	0.1644	19.90	5.65	0.8262	0.00	12.23
				1.0000	0.3953	100.00	100.00		0.00	



شکل ۳-۶- تصاویر آنالیز MAP نمونه NF/GO-B

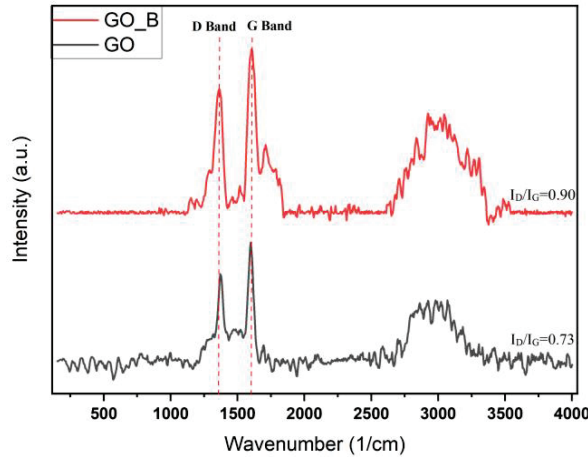


شکل ۳-۷- آنالیز EDS نمونه NF/GO-B

جدول ۳-۲- آنالیز عددی MAP نمونه NF/GO-B

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Ox%	Pk/Bg
<b>B</b>	Ka	7.7	102.2613	0.0062	0.0031	2.09	3.89	0.1497	0.00	28.61
<b>C</b>	Ka	135.5	102.2613	0.1092	0.0553	25.52	42.87	0.2166	0.00	273.66
<b>O</b>	Ka	210.6	143.4056	0.1725	0.0873	30.90	38.98	0.2824	0.00	211.74
<b>Ni</b>	Ka	598.7	0.6956	0.7121	0.3604	41.49	14.26	0.8685	0.00	30.93
				1.0000	0.5061	100.00	.00100		0.0	

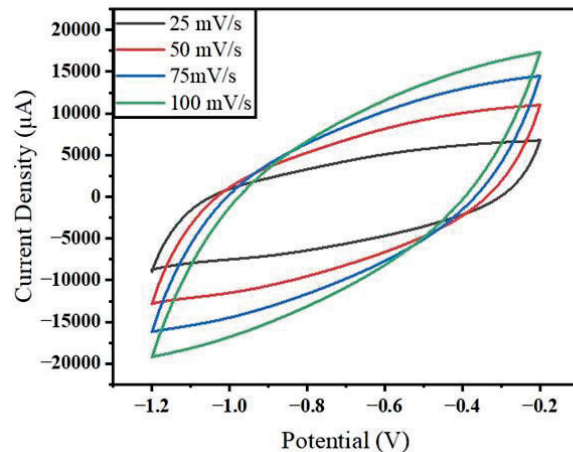
طیف‌سنجی رامان (شکل ۳-۸) برای ارزیابی درجه بی‌نظمی و نقص در ساختارهای کربنی استفاده شد. هر دو نمونه پیک‌های مشخصه D (در حدود  $1350\text{ cm}^{-1}$ ) و G (در حدود  $1596\text{ cm}^{-1}$ ) را نشان دادند. پیک D نشان‌دهنده نقص ساختاری و پیک G معرف ارتعاشات شبکه گرافیت است. نسبت شدت این دو پیک (ID/IG) یک معیار کلیدی برای سنجش میزان بی‌نظمی است. برای نمونه خالص GO، نسبت ID/IG برابر ۰,۷۳ محاسبه شد و برای نمونه GO-B، این نسبت به ۰,۹۰ افزایش قابل توجه در نسبت ID/IG قویاً نشان می‌دهد که فرآیند آلیس با بور، هترواتم‌ها و نقص‌های ساختاری بیشتری (مانند جاهای خالی یا تغییر در پیوندها) را با موفقیت در چارچوب گرافن وارد کرده است. این افزایش نقص، مطابق با فرضیه اول پژوهش، انتظار می‌رود که سایت‌های فعال بیشتری برای جذب هیدروژن ایجاد کند.



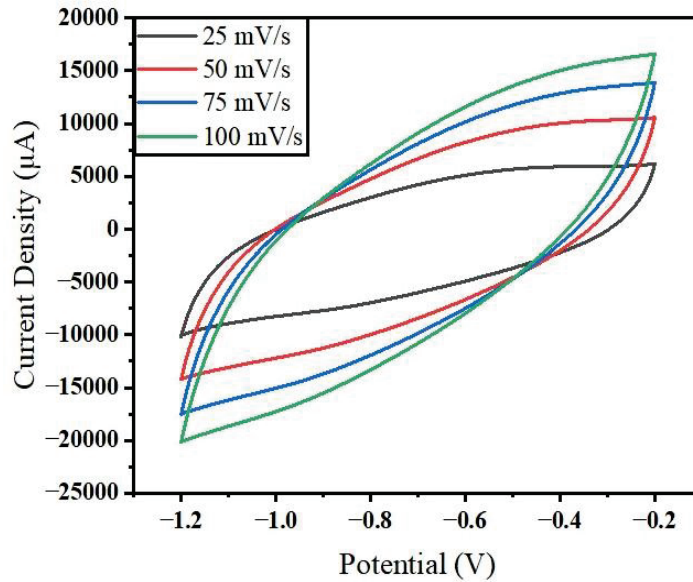
شکل ۳-۸- نتایج طیف‌سنجی رامان و نسبت ID/IG در هر چهار نمونه

### ۳-۲- ارزیابی عملکرد الکتروشیمیایی (CV, GCD, EIS)

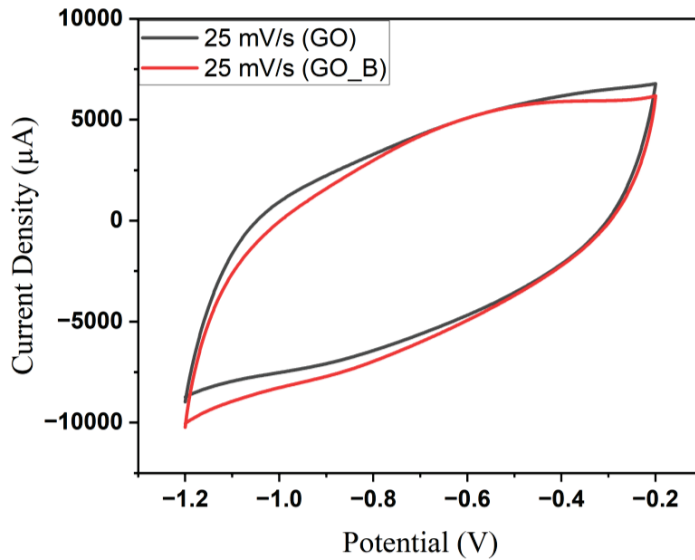
نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای (CV) در شکل‌های ۳-۹ و ۳-۱۰ برای هر دو نمونه در الکترولیت ۳ مولار KOH بررسی شدند. هر دو الکتروود رفتاری شبیه به خازن لایه دوگانه (EDLC) بدون پیک‌های واضح اکسایش و کاهش نشان دادند. با این حال، مساحت زیر منحنی CV، که متناسب با ظرفیت ذخیره‌سازی است، برای نمونه GO-B بزرگتر از نمونه GO بود. در اسکن ریت  $25\text{ mV/s}$  (شکل ۳-۱۱)، ظرفیت ویژه برای نمونه GO-B معادل  $8,48$  فاراد بر گرم به دست آمد که نشان‌دهنده برتری آن نسبت به نمونه خالص GO است.



شکل ۳-۹- سیکل‌های ولتامتری چرخه‌ای نمونه GO

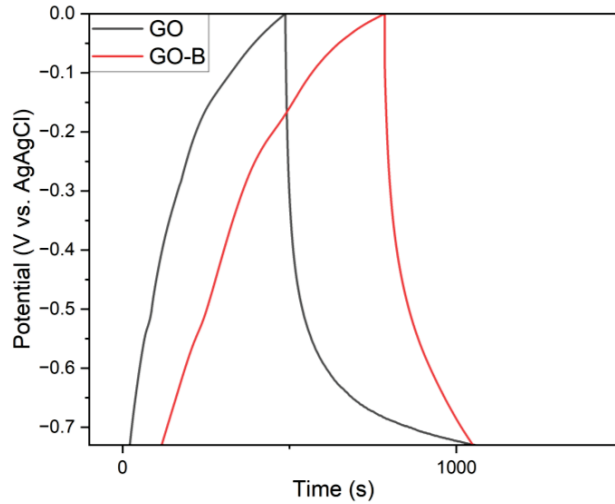


شکل ۳-۱۰- سیکل‌های ولتامتری چرخه‌ای نمونه GO-B



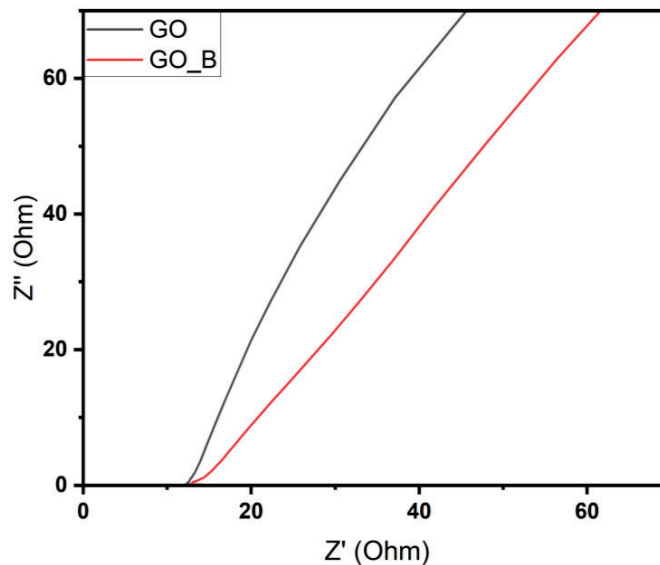
شکل ۳-۱۱- سیکل‌های ولتامتری چرخه‌ای دو نمونه در اسکن ریت 25 mV/s

شارژ و دشارژ گالوانوستاتیک (GCD)، معیار اصلی برای سنجش ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن بر حسب mAh/g است. نتایج حاصل (شکل ۳-۱۲)، تطابق کاملی با نتایج CV داشتند؛ بطوریکه ظرفیت ذخیره‌سازی نمونه خالص GO برابر 7,39 mAh/g و ظرفیت ذخیره‌سازی نمونه GO-B برابر 24,6 mAh/g بدست آمد. این نتایج، فرضیه اصلی پژوهش را به طور کامل اثبات می‌کند. آلیس اکسید گرافن با بور منجر به افزایش ۳,۳ برابری در ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن شد. این بهبود چشمگیر مستقیماً به دو عاملی که در آنالیزهای ساختاری مشاهده شد، نسبت داده می‌شود: (۱) افزایش نقص‌های ساختاری و سایت‌های فعال ناشی از حضور اتم‌های بور (که توسط رامان تأیید شد) و (۲) بهبود ترشوندگی سطح الکتروود توسط الکتروولیت.



شکل ۳-۱۲- نمودار باردهی - تخلیه فوم نیکل با پوشش اکسید گرافن فاقد آلاینده در شدت جریان  $0.1 \text{ Ag}^{-1}$

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام گردید و نمودار نایکوئیست (شکل ۳-۱۳) برای درک سینتیک واکنش و مقاومت‌های داخلی سیستم ترسیم گردید. قطر نیم‌دایره در فرکانس‌های بالا، نشان‌دهنده مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) در سطح الکتروود است که نمونه GO-B کمترین قطر نیم‌دایره را در میان نمونه‌ها از خود نشان داد و نمونه خالص GO مقاومت انتقال بار به مراتب بالاتری داشت.



شکل ۳-۱۳- منحنی نایکوئیست مربوط به الکتروودهای فوم نیکل با پوشش‌های اکسید گرافن و اکسید گرافن آلاییده به بور

$R_{ct}$  پایین‌تر در نمونه GO-B به این معنی است که فرآیندهای الکتروشیمیایی (جذب و واجذب هیدروژن) با سرعت بسیار بیشتری در سطح آن رخ می‌دهند. این سینتیک سریع، نتیجه مستقیم تغییرات الکترونیکی ناشی از آلیش بور است و به‌خوبی توضیح می‌دهد که چرا این نمونه توانست به ظرفیت ذخیره‌سازی بسیار بالاتری در تست GCD دست یابد.



#### ۴- جمع‌بندی نتایج و بحث

نتایج این پژوهش نشان داد که اگرچه پوشش‌دهی به روش هیدروترمال درجا (in-situ) از نظر مورفولوژی (بر اساس SEM) همچنان جای بهینه‌سازی دارد، اما از نظر عملکردی بسیار موفقیت‌آمیز بود. آرایش با بور (۲ درصد وزنی) به طور همزمان باعث افزایش نقص‌های ساختاری (افزایش ID/IG در رامان) و کاهش مقاومت انتقال بار (کاهش  $R_{ct}$  در EIS) گردید. نهایتاً این دو عامل منجر به افزایش ۳،۳ برابری ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن (از ۷،۳۹ mAh/g به ۲۴،۶ mAh/g) شدند که این امر، فرضیه اصلی تحقیق مبنی بر برتری نمونه آلاینده شده با بور را به طور کامل اثبات می‌کند.

#### مراجع

- [1] A. T. Tabrizi, H. Aghajani, and F. F. Laleh, "Review on the Materials for Hydrogen Adsorption & Storage," pp. 12–18, 2019, [Online]. Available: [https://www.jrenew.ir/article\\_105847\\_en.html?lang=fa](https://www.jrenew.ir/article_105847_en.html?lang=fa)
- [2] R. Ghorbani, S. Behrangi, H. Aghajani, A. Taghizadeh Tabrizi, and N. Abdian, "Application of synthesized porous 3D graphene structure for electrochemical hydrogen storage," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 268, no. March, p. 115139, 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115139.
- [3] V. Jain and B. Kandasubramanian, "Functionalized graphene materials for hydrogen storage," *J. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 5, pp. 1865–1903, 2020, doi: 10.1007/s10853-01904150-y.
- [4] M. Kaur and K. Pal, "An investigation for hydrogen storage capability of zirconia-reduced graphene oxide nanocomposite," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 21861–21869, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.129.
- [5] Z. Ramezani and H. Dehghani, "Effect of nitrogen and sulfur co-doping on the performance of electrochemical hydrogen storage of graphene," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 26, pp. 13613–13622, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.255.
- [6] A. Shojaeinia, H. Aghajani, and A. T. Tabrizi, "Evaluation of electrochemical hydrogen storage capability of graphene oxide multi-layer coating," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 15, pp. 5836–5849, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.184.
- [7] M. H. Choi, Y. J. Min, G. H. Gwak, S. M. Paek, and J. M. Oh, "A nanostructured Ni/graphene hybrid for enhanced electrochemical hydrogen storage," *J. Alloys Compd.*, vol. 610, pp. 231–235, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.04.206.

## کالیبراسیون پارامترهای مدل آسیب GTN با استفاده از روش تاگوچی و آنالیز واریانس در آلیاژ Al-۷,۵% Mg

محمد نعمانی<sup>۱</sup>، جواد راستی<sup>۲</sup>، رسول صفدریان<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی قم

۲- استادیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی قم\*

۳- دانشیار گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی قم

\* [rasti@qut.ac.ir](mailto:rasti@qut.ac.ir) (نویسنده مسئول)

### چکیده

در میان مدل‌های مختلف شکست نرم، مدل آسیب گارسون-تورگارد-نیدلمن (GTN) بدلیل در نظر گرفتن سه مرحله جوانه‌زنی، رشد و انعقاد حفرات در حین تغییر شکل پلاستیک کاربرد و سویی دارد. مسئله مهم در این مدل محاسبه دقیق پارامترهای آن می‌باشد که در روش‌های تجربی بسیار وقت‌گیر و پرهزینه است. این پژوهش با هدف کالیبره کردن مدل آسیب GTN برای پیش‌بینی دقیق شکست در آلیاژ Al-۷,۵% Mg و بررسی حساسیت پارامترهای مدل انجام شد. ابتدا آزمایش‌های کشش تک‌محوره بر روی نمونه‌های تهیه شده در جهت‌های طولی و عرضی انجام شد و منحنی نیرو جابجایی و تنش-کرنش مهندسی به‌دست آمد. سپس، آزمایش کشش در نرم‌افزار آباکوس با استفاده از مدل آسیب GTN شبیه‌سازی شد. هشت پارامتر کلیدی مدل آسیب با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی در سه سطح مختلف با استفاده از آرایه متعامد L27 مورد مطالعه قرار گرفت. برای کمی‌سازی تأثیر هر یک از این هشت پارامتر بر روی کرنش شکست، از تحلیل واریانس (ANOVA) استفاده شد. نتایج این تحلیل به وضوح سهم و میزان تأثیر هر پارامتر را در پیش‌بینی لحظه شکست مشخص کرد. بر این اساس، پارامترهای  $\epsilon_N$  (کرنش میانگین هسته‌زایی)،  $f_N$  (کسر حجمی هسته‌زایی) و  $f_c$  (کسر حجمی بحرانی) به ترتیب با درصدهای تأثیر ۳۶,۱۳٪، ۲۴,۷۶٪ و ۱۵,۳۷٪ به عنوان مؤثرترین پارامتر شناسایی شدند.

کلمات کلیدی: مدل آسیب GTN، آزمایش تاگوچی، تحلیل واریانس، شبیه‌سازی شکست آلومینیوم سری ۵۰۰۰

### ۱- مقدمه

آلیاژهای آلومینیوم حاوی منیزیم به دلیل ترکیب مطلوب استحکام، شکل‌پذیری و مقاومت به خوردگی، کاربرد گسترده‌ای در صنایع پیشرفته یافته‌اند [۱]. رفتار مکانیکی این آلیاژها تحت تأثیر ذرات فاز دوم قرار دارد که در حین تغییر شکل پلاستیک می‌توانند به عنوان محل شروع آسیب عمل کنند [۲]. شکست نرم در این آلیاژها فرآیندی تدریجی شامل هسته‌زایی، رشد و به هم‌رسیدگی حفره‌ها است [۳]. مدل آسیب GTN برای پیش‌بینی این پدیده توسعه یافته و به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. چالش اصلی در به کارگیری مدل GTN، تعیین مقادیر دقیق پارامترهای متعدد آن است روش‌های تجربی بسیار وقت‌گیر و پرهزینه است [۵]. اگرچه روش معکوس به طور گسترده برای کالیبراسیون این پارامترها به کار می‌رود [۶,۷] اما این روش فاقد چارچوب سیستماتیک برای بررسی اثر متقابل پارامترها و تعیین حساسیت مدل است.

هی و همکاران [۸] از آزمون کشش درون‌نگار<sup>۱</sup> برای تعیین پارامترهای مدل GTN در آلیاژ آلومینیوم ۵۰۵۲ استفاده کردند. در این روش، با مشاهده مستقیم فرآیند تشکیل و رشد حفره‌ها زیر میکروسکوپ الکترونی، پارامترهای مرتبط با رشد حفره به صورت تجربی استخراج شد. چن و همکاران [۹] مدل GTN را با معیار تسلیم هیل ترکیب کرده و برای شبیه‌سازی فرآیند کشش عمیق

1: in-situ tensile test

به کار بردند. این پژوهش نشان داد که در نظر گرفتن ناهمسانگردی در مدل‌سازی آسیب، دقت پیش‌بینی را بهبود می‌بخشد. صفدریان [۱۰] از روش سطح پاسخ (RSM) برای کالیبراسیون پارامترهای مدل GTN در آلیاژ ۶۰۶۱ استفاده کرد. در این روش، با ایجاد یک مدل ریاضی بین پارامترهای ورودی و پاسخ، بهینه‌سازی پارامترها انجام شد. عباسی و همکاران [۱۱] از مدل GTN برای پیش‌بینی نمودار حد شکل‌دهی فولاد IF استفاده کردند. این پژوهش نشان داد که مدل GTN قابلیت خوبی برای پیش‌بینی رفتار شکست در فولادهای IF دارد. اسلیمان و همکاران [۱۲] مطالعه‌ای پارامتری روی مدل GTN برای فولاد کربنی انجام دادند. در این پژوهش، تأثیر پارامترهای مختلف مدل بر پیش‌بینی رفتار آسیب مورد بررسی قرار گرفت. جیانگ و همکاران [۱۳] مدل GTN را برای حالات تنش مختلف توسعه دادند. این پژوهش نشان داد که مدل استاندارد GTN در شرایط بارگذاری با سه‌محوری تنش پایین نیاز به اصلاح دارد. گتی و همکاران [۱۴] از مدل GTN اصلاح شده برای پیش‌بینی شکست در فرآیند شکل‌دهی افزایشی تک‌نقطه‌ای استفاده کردند. این پژوهش تأثیر مکانیزم برش را در توسعه آسیب مورد بررسی قرار داد. پنگ و همکاران [۱۵] مدل GTN-Thomason را برای پیش‌بینی شکست در شکل‌دهی ورق در مقیاس مینیاتوری به کار بردند. نتایج این پژوهش نشان داد که این مدل قادر به پیش‌بینی دقیق فشار نهایی و ارتفاع در آستانه شکست می‌باشد.

آلیاژهای آلومینیوم متداول حاوی منیزیم سری ۵××× و آلیاژهای ۶××× می‌باشند. وجود عنصر منیزیم در آلیاژ Al-Mg سبب افزایش استحکام شده اما در مقابل، خوردگی بین‌دانه‌ای را تشدید می‌کند [۱۶]. در آلیاژهای آلومینیوم منیزیم به دلیل واکنش شدید منیزیم و اکسیداسیون آن، میزان منیزیم بیش از ۵٪ بسیار مشکل بوده‌است، اما اخیراً چوی و همکاران با استفاده از آمیزان Mg+Al<sub>2</sub>Ca توانسته‌اند تا از شدت اکسید شدن منیزیم کاسته و آلیاژهایی با مقدار بیشتری منیزیم ایجاد کنند [۱۷]. این دسته از آلیاژهای Al-Mg با خواصی چون استحکام و نرمی بیشتر، کاربرد ویژه‌ای در صنعت و به خصوص در صنعت هوا-فضا خواهند داشت.

این پژوهش روشی سیستماتیک مبتنی بر ترکیب طراحی آزمایشی تاگوچی و تحلیل واریانس (ANOVA) برای کالیبراسیون پارامترهای مدل GTN جهت پیش‌بینی کرنش شکست در این آلیاژ ارائه می‌دهد. سطوح پارامترها بر اساس مطالعه مقدماتی دقیق تعیین شده‌اند. هدف نهایی، تعیین پارامترهای بهینه و انجام تحلیل حساسیت کمی برای رتبه‌بندی پارامترها بر اساس تأثیر آنها بر معیار شکست می‌باشد.

## ۲- روش پژوهش

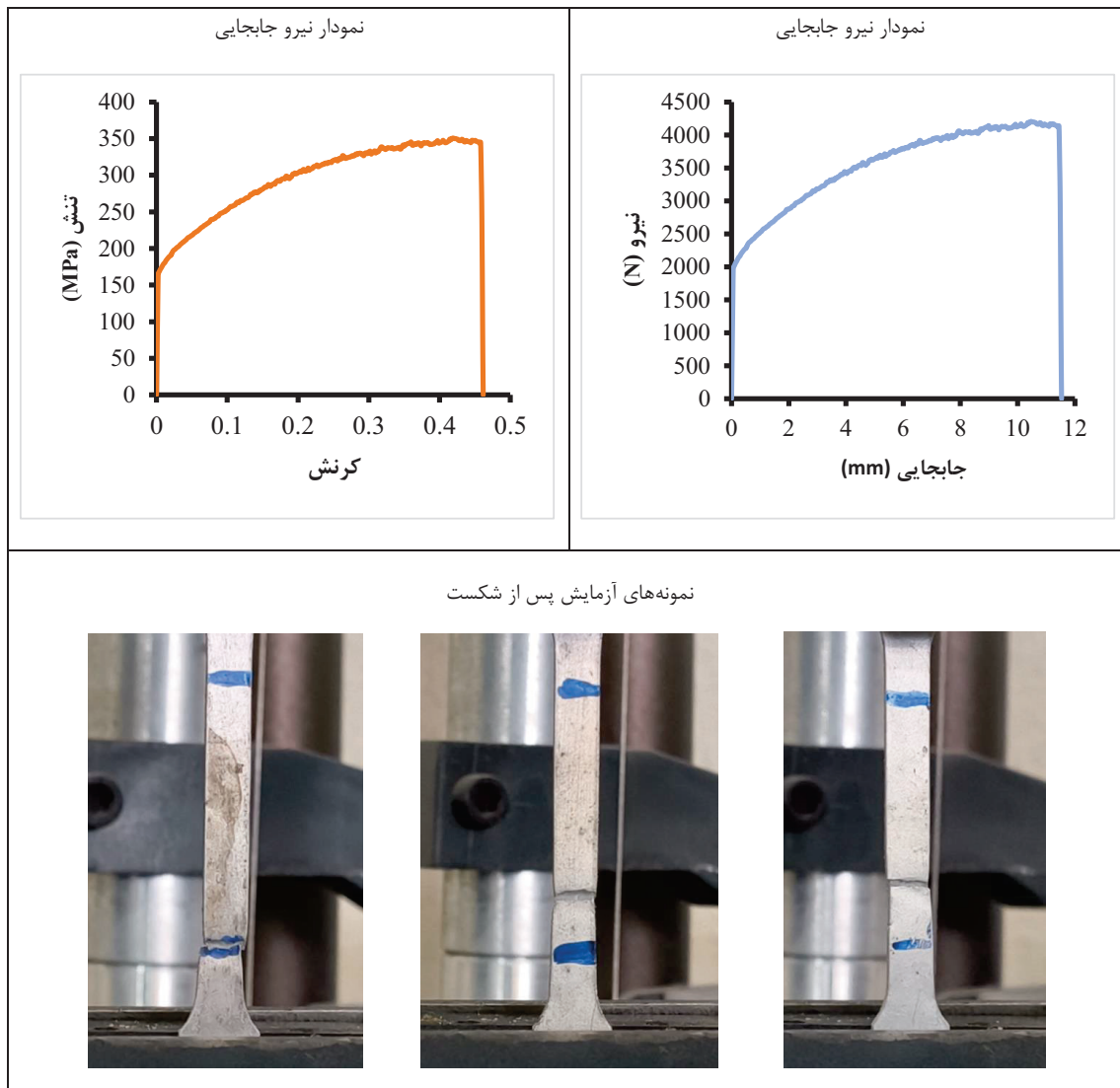
### ۲-۱- مشخصات ماده و آزمایش تجربی

در این پژوهش از ورق آلیاژ آلومینیوم Mg ۵٪، Al-۷٪ با ضخامت ۲ میلی‌متر و آنیل شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه استفاده شد. آنالیز شیمیایی نمونه مطابق با استاندارد ASTM E1251-24 انجام گرفت و نتایج در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ مورد آزمایش بر حسب درصد وزنی

Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Be	Ca	Al
Wt%	۰.۰۶	۰.۰۹	۰.۰۱	۰.۱۴	۷.۵	۰.۰۲	Trace	۰.۰۰۷	۰.۰۳۴	Trace	۰.۰۴	بقیه

از یک ورق آلومینیوم نورد شده سه نمونه، یکی در جهت نورد و دو عدد در جهت عرضی، طبق استاندارد ASTM E8M تهیه شد. سپس نمونه‌ها تحت تست کشش تک محوره قرار گرفته و نمودار نیرو جابجایی و نمودار تنش کرنش مهندسی بدست آمد که به همراه نمونه‌های شکسته شده در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱- نمودار نیرو جابجایی و تنش کرنش به همراه نمونه‌های مورد آزمایش پس از شکست

خواص مکانیکی نمونه مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- خواص مکانیکی ورق آلیاژ آلومینیوم ۷.۵٪ Al-Mg مورد استفاده در این تحقیق

توان کارسختی	ضریب استحکام	درصد ازدیاد طول	استحکام کششی	استحکام تسلیم
--------------	--------------	-----------------	--------------	---------------

(n)	(K, MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)
۰,۴۴	۷۸۰	۴۶	۳۵۰	۱۶۵

## ۲-۲- مدل آسیب GTN

مدل آسیب GTN که توسط Gurson [۱۸] معرفی و توسط Tvergaard و Needleman [۱۹] توسعه یافت، بر پایه معیار تسلیم طبق معادله ۱ عمل می‌کند.

$$\phi = \left( \frac{\sigma_{eq}}{\sigma_y} \right)^2 + 2q_1 f^* \cosh \left( \frac{3q_2 \sigma_H}{2\sigma_y} \right) - (1 + q_3 (f^*)^2) = 0 \quad (۱)$$

که  $\sigma_{eq}$  تنش معادل فون مایزس،  $\sigma_y$  تنش تسلیم ماتریس،  $\sigma_H$  تنش هیدرواستاتیک،  $q_1, q_2, q_3$  پارامترهای تنظیمی مدل [۱۹] و  $f^*$  کسر حجمی مؤثر حفره‌ها است که  $f^*$  برابر با معادله ۲ است.

$$f^* = \begin{cases} f & f \leq f_c \\ f_c + \frac{q_1}{f_F - f_c} (f - f_c) & f_c < f < f_F \\ \frac{1}{q_1} & f > f_F \end{cases} \quad (۲)$$

که  $f_c$  کسر حجمی بحرانی در شروع هم‌رسیدگی حفره‌ها و  $f_F$  کسر حجمی حفره‌ها در لحظه گسیختگی نهایی است.

همچنین معادله تکامل پارامترهای آسیب [۲۰] برابر با معادله ۳ است.

$$\dot{f} = \dot{f}_{growth} + \dot{f}_{nucleation} \quad (۳)$$

که  $\dot{f}$  نرخ تغییرات کسر حجمی کل حفره‌ها،  $\dot{f}_{growth}$  نرخ رشد حفره‌های موجود و  $\dot{f}_{nucleation}$  نرخ تشکیل حفره‌های جدید است.

معادله نرخ رشد حفره‌ها و نرخ تشکیل حفره‌های جدید به ترتیب برابر با معادلات ۴ و ۵ است.

$$\dot{f}_{growth} = (1 - f) \dot{\epsilon}_{kk}^{pl} \quad (۴)$$

$$\dot{f}_{nucleation} = A_n \dot{\epsilon}_{eq}^{pl} = \frac{f_N}{s_N \sqrt{2\pi}} \exp \left( -\frac{1}{2} \left( \frac{\epsilon_{eq}^{pl} - \epsilon_N}{s_N} \right)^2 \right) \dot{\epsilon}_{eq}^{pl} \quad (۵)$$

که  $f$  کسر حجمی حفره‌ها در زمان فعلی،  $\dot{\epsilon}_{kk}^{pl}$  نرخ کرنش پلاستیک حجمی (جمع نرخ‌های کرنش پلاستیک اصلی)،  $f_N$  کسر حجمی کل ذرات هسته‌زای موجود در ماده،  $\epsilon_N$  کرنش پلاستیک معادل میانگین برای هسته‌زایی،  $S_N$  انحراف معیار توزیع کرنش هسته‌زایی،  $\epsilon_{eq}^{pl}$  کرنش پلاستیک معادل،  $\dot{\epsilon}_{eq}^{pl}$  نرخ کرنش پلاستیک معادل است.

## ۲-۳- روش کالیبراسیون پارامترها

### ۲-۳-۱- رویکرد کلی

کالیبراسیون پارامترهای مدل GTN در این پژوهش با استفاده از یک رویکرد سیستماتیک مبتنی بر ترکیب روش المان محدود، طراحی آزمایش تاگوچی و تحلیل واریانس (ANOVA) انجام شد. این روش سه مرحله‌ای، امکان تعیین همزمان پارامترهای بهینه و ارزیابی کمی تأثیر هر پارامتر را فراهم می‌کند [۲۱].

### ۲-۳-۲- طراحی آزمایش تاگوچی

برای کالیبراسیون سیستماتیک پارامترهای مدل GTN، از روش طراحی آزمایش تاگوچی استفاده شد. هشت پارامتر کلیدی مدل ( $q_1, q_2, f_N, f_c, S_N, \epsilon_N, f_0, f_f$ ) با سه سطح مختلف در نظر گرفته شدند و در نتیجه ۲۷ آزمایش برای شبیه‌سازی طبق جدول ۳ آماده شد. انتخاب این سطوح بر اساس مطالعه مقدماتی گسترده و شبیه‌سازی‌های متعدد خارج از آزمایش تاگوچی انجام شد تا از معتبر بودن محدوده تغییرات پارامترها اطمینان حاصل شود.

جدول ۳- آزمایشات بدست آمده توسط مدل تاگوچی

شماره آزمایش	q1	q2	Sn	eN	f0	fN	fc	ff
1	0.75	0.5	0.12	0.25	0.0001	0.001	0.009	0.0125
2	0.75	0.5	0.12	0.25	0.001	0.05	0.025	0.05
3	0.75	0.5	0.12	0.25	0.0005	0.01	0.0105	0.03
4	0.75	1	0.04	0.375	0.0001	0.001	0.025	0.03
5	0.75	1	0.04	0.375	0.001	0.05	0.009	0.0125
6	0.75	1	0.04	0.375	0.0005	0.01	0.0105	0.05
7	0.75	1.5	0.08	0.125	0.0001	0.001	0.009	0.05
8	0.75	1.5	0.08	0.125	0.001	0.05	0.025	0.03
9	0.75	1.5	0.08	0.125	0.0005	0.01	0.0105	0.0125
10	1.5	0.5	0.04	0.125	0.0001	0.01	0.0105	0.0125
11	1.5	0.5	0.04	0.125	0.001	0.001	0.025	0.05
12	1.5	0.5	0.04	0.125	0.0005	0.05	0.009	0.03
13	1.5	1	0.08	0.25	0.0001	0.01	0.0105	0.0125
14	1.5	1	0.08	0.25	0.001	0.001	0.025	0.03
15	1.5	1	0.08	0.25	0.0005	0.05	0.009	0.05
16	1.5	1.5	0.12	0.375	0.0001	0.01	0.025	0.05
17	1.5	1.5	0.12	0.375	0.001	0.001	0.0105	0.03

18	1.5	1.5	0.12	0.375	0.0005	0.05	0.009	0.0125
19	2.25	0.5	0.08	0.375	0.0001	0.05	0.0105	0.0125
20	2.25	0.5	0.08	0.375	0.001	0.01	0.009	0.05
21	2.25	0.5	0.08	0.375	0.0005	0.001	0.025	0.03
22	2.25	1	0.12	0.125	0.0001	0.05	0.0105	0.03
23	2.25	1	0.12	0.125	0.001	0.01	0.009	0.0125
24	2.25	1	0.12	0.125	0.0005	0.001	0.025	0.05
25	2.25	1.5	0.04	0.25	0.0001	0.05	0.025	0.05
26	2.25	1.5	0.04	0.25	0.001	0.01	0.009	0.03
27	2.25	1.5	0.04	0.25	0.0005	0.001	0.0105	0.0125

همچنین شایان ذکر است  $f_0$  و  $q_3$  به ترتیب برابر با معادله‌های ۶ و ۷ است.

$$q_3 = (q_1)^2 \quad (۶)$$

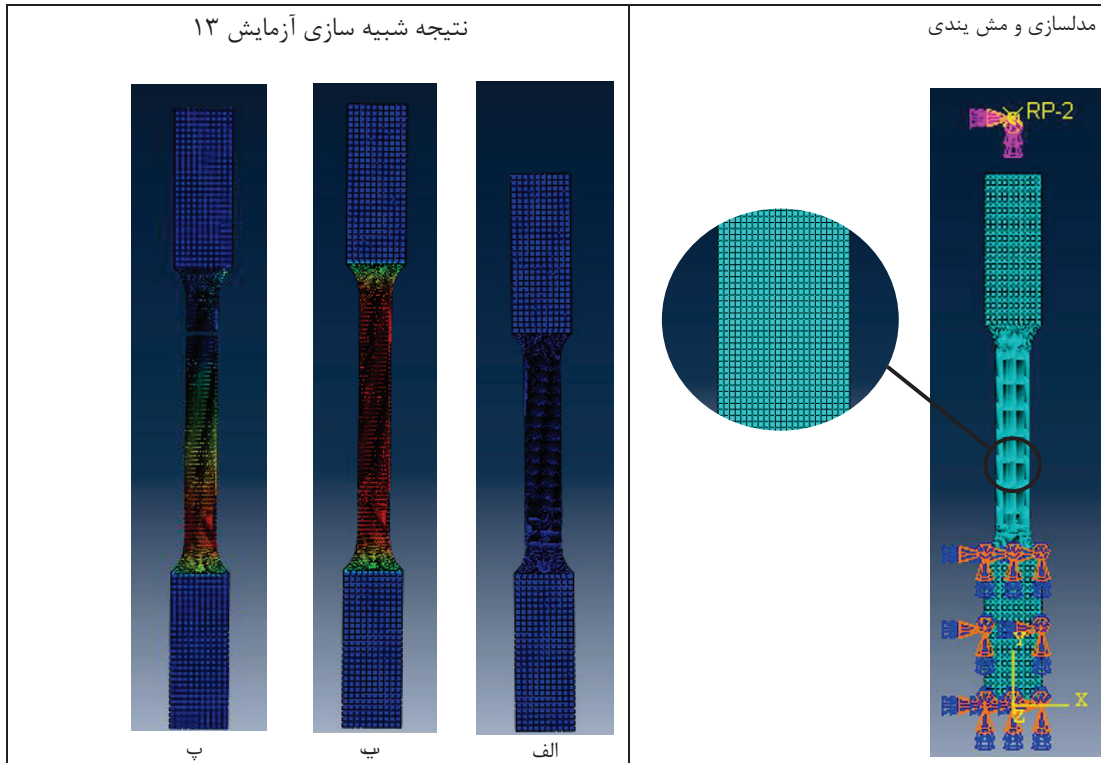
$$f_0 = 1 - \rho \quad (۷)$$

که  $\rho$  چگالی نسبی است و مقداری است که با توجه به  $f_0$  در محدوده ۰,۰۰۱ الی ۰,۰۱ مطابق جدول در معادله بدست می‌آید.

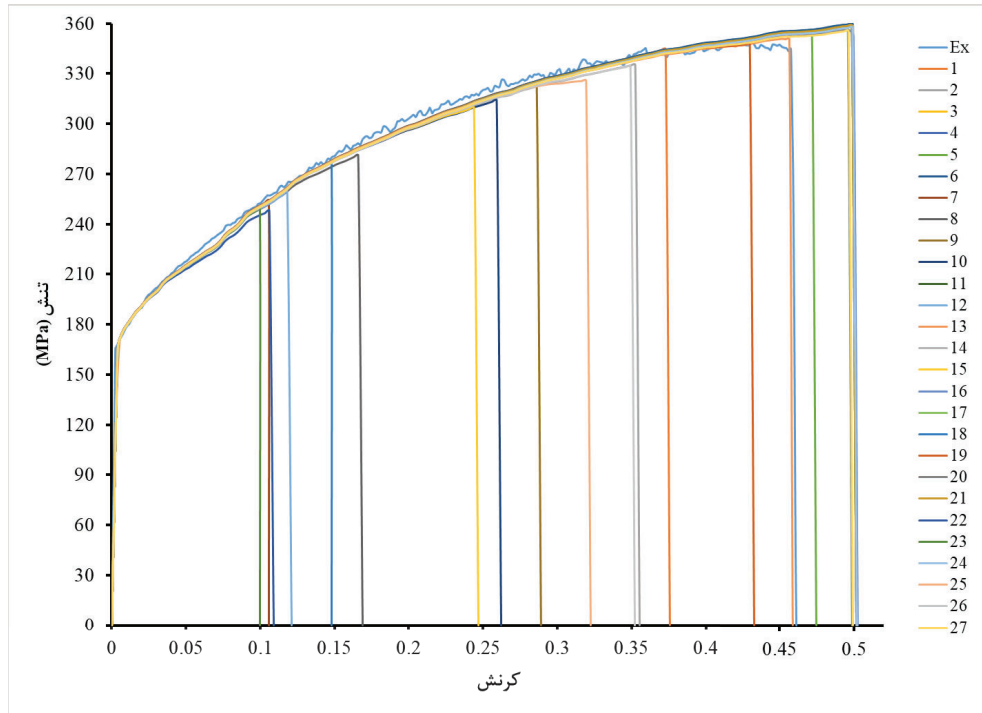
سپس پس از طراحی آزمایش تاگوچی، شبیه‌سازی المان محدود با استفاده از نرم‌افزار ABAQUS/Explicit انجام شد. مدل‌سازی بر اساس روش‌شناسی ارائه شده در مطالعات پیشین [۱۴،۲۲] انجام گرفت. در این شبیه‌سازی، تست کشش تک محوره با نمونه استاندارد ASTM E8 (Subsize) و با سرعت ۶ میلی‌متر بر دقیقه انجام شد و بارگذاری طوری مدیریت شد تا اثرات دینامیکی ناچیز و شبیه‌سازی شبه استاتیکی باشد. همچنین در بخش مش بندی از المان S4R استفاده شد تا همراه با ریز شدن مش زمان شبیه‌سازی نیز کاهش یابد.

### ۳- نتایج و بحث

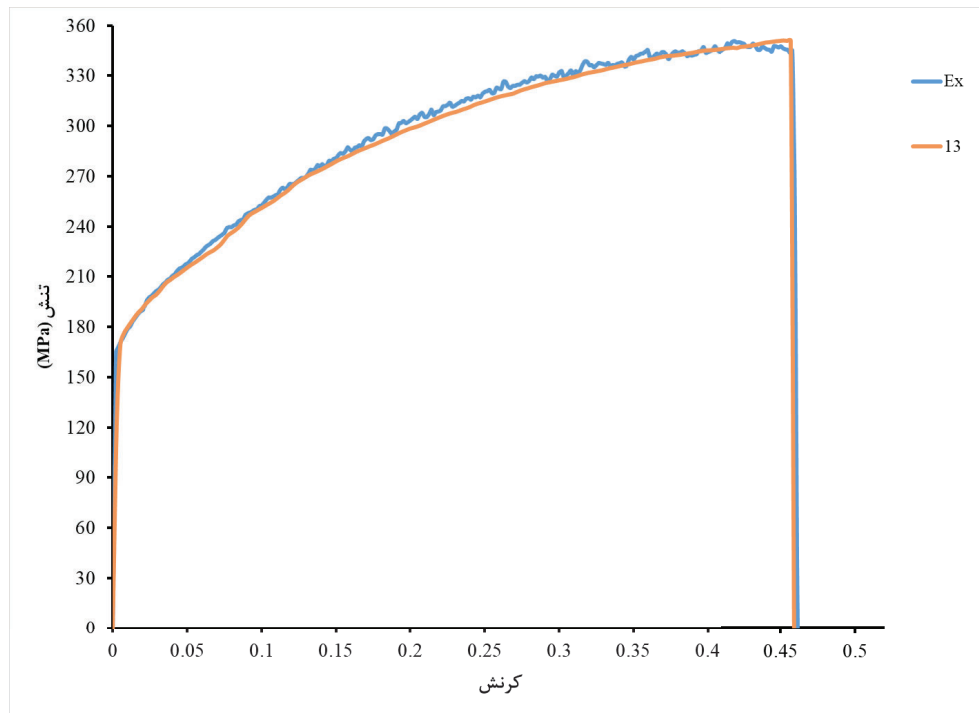
در شکل ۲ مدل با نمایش مش بندی و شرایط مرزی و حالت قبل، حین و پس از بارگذاری نشان داده شده است. پاسخ خروجی (نمودار تنش- کرنش) طبق شکل ۳ برای هر شبیه‌سازی استخراج شد. دقت مدل‌سازی با مقایسه منحنی تنش-کرنش شبیه‌سازی با داده‌های تجربی اعتبارسنجی گردید. در نهایت برای آزمایش ۱۳ که بهترین مورد بود، در شکل ۴ نمودار نهایی به عنوان کمترین خطا و جدول ۴ شامل مقایسه کرنش شکست و جابجایی و جدول ۵ برای بهترین پارامترهای آزمایش تاگوچی گزارش گردید.



شکل ۲ - مش بندی و شرایط مدل در شبیه سازی (الف) قبل، (ب) حین و (پ) پس از بارگذاری و شکست



شکل ۳ - نتایج مدلسازی برای تمام آزمایشات بر اساس نمودار تنش-کرنش



شکل ۴ - نتیجه نهایی بر اساس نمودار تنش-کرنش

جدول ۴ - مقایسه نتایج آزمایش با مقدار تجربی

خطا (%)	آزمایش ۱۳	تجربی	آزمایش
۰.۵۰۳۹	۱۱.۴۷۷۵	۱۱.۵۳۵۶۳	جابجایی (mm)
۰.۵۰۳۹	۰.۴۵۹۱	۰.۴۶۱۴۲۵	کرنش شکست

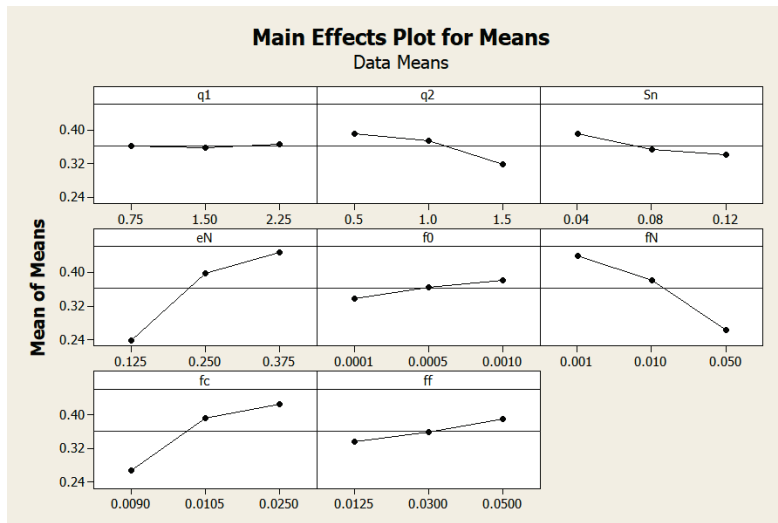
جدول ۵ - نتیجه نهایی از آزمایش تاگوچی

شماره آزمایش	q1	q2	Sn	eN	f0	fN	fc	ff
۱۳	۱.۵	۱	۰.۰۸	۰.۲۵	۰.۰۰۰۱	۰.۰۱	۰.۰۱۰۵	۰.۰۱۲۵

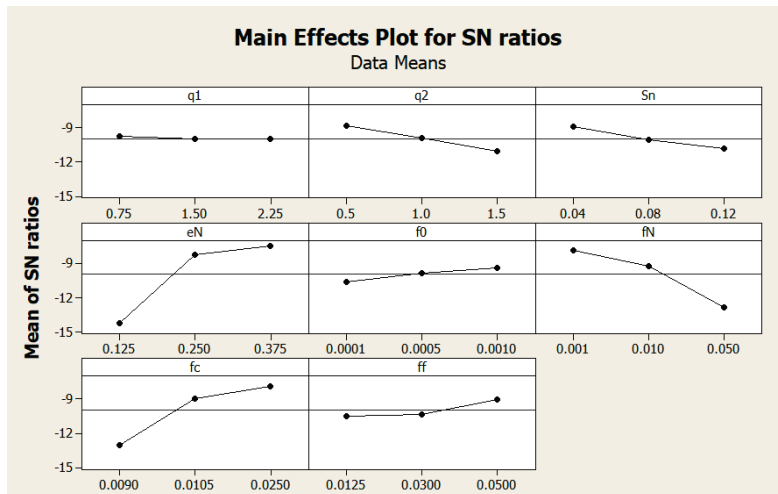
### ۳-۱- تحلیل میانگین و پارامتر اغتشاش

در طراحی آزمایش تاگوچی، تحلیل میانگین (Mean) و پارامترهای اغتشاش (Noise Factors) دو مفهوم اساسی برای بهینه‌سازی فرآیندها می‌باشند [۲۳]. تحلیل میانگین به شناسایی سطوح بهینه پارامترهای کنترل‌پذیر برای دستیابی به مقدار مطلوب پاسخ می‌پردازد، در حالی که تحلیل پارامترهای اغتشاش به بررسی اثر عوامل غیرقابل کنترل بر تغییرپذیری پاسخ می‌پردازد [۲۱]. در این پژوهش، از نسبت سیگنال به نویز (S/N Ratio) به عنوان معیاری برای سنجش پایداری سیستم در برابر عوامل اغتشاش استفاده شده است. نمودارهای واقع در شکل ۵ تأثیر هر یک از پارامترهای کنترل‌پذیر مدل GTN را بر کرنش شکست ( $\epsilon_0$ ) نشان می‌دهد.

نمودار تاثیرات اصلی میانگین



نمودار نسبت سیگنال به نویز



شکل ۵ - نمودارهای تاثیرات اصلی میانگین و نسب سیگنال به نویز

در نمودار تاثیرات اصلی میانگین ، محور افقی سطوح مختلف هر پارامتر و محور عمودی میانگین پاسخ ( کرنش شکست) را نمایش می‌دهد. بر اساس این نمودار، پارامتر  $\epsilon_N$  بیشترین شیب را دارد که نشان‌دهنده تأثیرگذاری قوی آن بر کرنش شکست است. پارامترهای  $f_c$  و  $f_N$  نیز شیب قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهند. پارامترهای  $q_1$  و  $S_N$  کمترین شیب را دارند که حاکی از تأثیر محدود آن‌ها بر پاسخ است.

در نمودار نسبت سیگنال به نویز پایداری و قابلیت اطمینان هر ترکیب پارامتری را ارزیابی شد. رابطه محاسباتی این معیار به صورت رابطه ۸ می‌باشد [۲۳].

$$S / N = -10 \log_{10} \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (8)$$

که در آن  $y_i$  مقادیر پاسخ و  $n$  تعداد آزمایشات است.

سطوح بهینه برای هر پارامتر بر اساس بالاترین مقدار در نمودار S/N Ratio انتخاب می‌شوند. پارامتر  $\varepsilon_N$  در سطح ۰,۱۲۵، بیشترین مقدار S/N Ratio را نشان می‌دهد. پارامتر  $f_N$  در سطح ۰,۰۱۰ و  $f_c$  در سطح ۰,۰۰۹ به عنوان سطوح بهینه شناسایی شدند. ترکیب این نمودارها با تحلیل واریانس رویکردی جامع برای بهینه‌سازی پارامترهای مدل GTN ارائه می‌دهد.

### ۳-۲- تحلیل واریانس

برای تجزیه و تحلیل کمی تأثیر هر پارامتر، از تحلیل واریانس (ANOVA) استفاده شد [۲۴]. مجموع مربعات کل، مجموع مربعات برای هر پارامتر و درصد تأثیر هر پارامتر که به ترتیب معادلات ۹، ۱۰ و ۱۱ هستند، در تحلیل واریانس استفاده می‌شود. این تحلیل، کرنش پلاستیک معادل در لحظه شکست به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. آنالیز ANOVA با استفاده از نرم‌افزار Minitab انجام و نتایج به صورت جدول ۶ ارائه شده است.

$$SS_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (9)$$

$$SS_j = \sum_{k=1}^3 \frac{(T_{jk})^2}{n_{jk}} - \frac{(\sum y_i)^2}{n} \quad (10)$$

$$P_j = \frac{SS_j}{SS_T} \times 100 \quad (11)$$

که در آن  $y_i$  مقدار پاسخ برای آزمایش  $i$  ام،  $\bar{y}$  میانگین پاسخ‌ها،  $T_{jk}$  مجموع پاسخ‌ها برای سطح  $k$  ام پارامتر  $j$  ام، و  $n_{jk}$  تعداد آزمایش‌ها در آن سطح می‌باشد [۲۶].

همچنین در جدول ۶ می‌توان گفت که بر اساس نتایج جدول ۴، پارامتر  $\varepsilon_N$  (کرنش میانگین هسته‌زایی) با بیشترین درصد تأثیر (۳۶,۱۳٪) به عنوان مؤثرترین پارامتر شناسایی شد. این نتیجه با مطالعات پیشین [۲۶] همخوانی دارد که نشان می‌دهد کرنش هسته‌زایی نقش تعیین‌کننده‌ای در پیش‌بینی لحظه شکست دارد.

جدول ۶ - نتایج تحلیل واریانس برای پارامترهای مدل آسیب GTN

پارامتر	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P	درصد تأثیر
---------	------------	--------------	----------------	---------	---------	------------

$\epsilon_N$	۲	۰.۲۱۸۷	۰.۱۰۹۴	۱۳.۲۵	۰.۰۰۲	۳۶.۱۳
$f_N$	۲	۰.۱۴۹۸	۰.۰۵۲۳	۶.۳۳	۰.۰۱۷	۲۴.۷۶
$f_c$	۲	۰.۰۹۳	۰.۰۴۸۲	۵.۸۴	۰.۰۲۱	۱۵.۳۷
$q_2$	۲	۰.۰۲۶۵	۰.۰۱۳۲	۱.۶	۰.۲۴۹	۴.۳۷
$f_f$	۲	۰.۰۱۴۷	۰.۰۰۷۳	۰.۸۹	۰.۴۴۲	۲.۴۲
$S_N$	۲	۰.۰۱۱۵	۰.۰۰۵۷	۰.۷	۰.۵۲۱	۱.۹
$f_0$	۲	۰.۰۰۸۲	۰.۰۱۲۳	۱.۴۹	۰.۲۷۱	۱.۳۶
$q_1$	۲	۰.۰۰۰۳	۰.۰۰۰۲	۰.۰۲	۰.۹۸۱	۰.۰۵

پارامتر  $f_N$  (کسر حجمی هسته‌زایی) با درصد تأثیر ۲۴,۷۶٪ در رتبه دوم اهمیت قرار گرفت. این یافته تأیید می‌کند که چگالی ذرات هسته‌زا تأثیر مستقیمی بر روند آسیب‌پذیری ماده دارد که [۲۷] این را تأیید می‌کند.

پارامتر  $f_c$  (کسر حجمی بحرانی) با درصد تأثیر ۱۵,۳۷٪ سومین پارامتر مؤثر شناخته شد. این نتیجه با پژوهش‌های [۲۸] همسو است که  $f_c$  را به عنوان شاخص شروع هم‌رسیدگی حفره‌ها معرفی می‌کنند. پارامترهای  $q_1$ ،  $q_2$ ،  $S_N$ ،  $f_0$  و  $f_f$  با مقادیر  $P$  بزرگتر از ۰,۰۵ از نظر آماری تأثیر معناداری نشان ندادند. این موضوع حاکی از آن است که حساسیت مدل به این پارامترها در محدوده مورد مطالعه کمتر است که مورد تأیید [۲۹] می‌باشد. مقدار  $R-Sq = ۸۶,۳۶\%$  نشان می‌دهد که مدل قادر به تبیین ۸۶,۳۶ درصد از واریانس داده‌ها بوده است. همچنین  $R-Sq(adj) = ۶۴,۵۴\%$  حاکی از مناسب بودن مدل با در نظر گرفتن درجات آزادی است و به طور مفهومی مورد تأیید [۳۰] می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش به ارائه یک روش سیستماتیک برای کالیبراسیون پارامترهای مدل آسیب GTN برای ورق آلیاژ آلومینیوم سری ۵۰۰۰ پرداخت شد. روش پیشنهادی ترکیبی تاگوچی-ANOVA به عنوان یک روش کارآمد برای کالیبراسیون پارامترهای مدل GTN اثبات شد. این روش با انجام تنها ۲۷ شبیه‌سازی (در مقایسه با ۶۵۶۱ شبیه‌سازی در روش کامل) امکان تعیین پارامترهای بهینه و تحلیل حساسیت را فراهم کرد. بر اساس تحلیل میانگین و پارامترهای اغتشاش که از طریق نمودارهای اثرات اصلی و نسبت سیگنال به نویز انجام شد، با توجه نمودارها توانایی درک و پیش‌بینی میزان تأثیر هر پارامتر را برای کرنش شکست پیدا کردیم. آنالیز واریانس نشان داد که از بین ۸ پارامتر مدل آسیب که با استفاده از طرح آزمایش  $L_{27}$  مورد بررسی قرار گرفتند، هر کدام دارای چه میزان درصد تأثیری در نتیجه که کرنش شکست بود، هستند. پارامترهای تأثیرگذار  $\epsilon_N$ ،  $f_N$ ،  $f_c$ ،  $q_2$ ،  $f_f$ ،  $S_N$ ،  $f_0$  و  $q_1$  بودند و درصد تأثیر آن‌ها به ترتیب برابر ۳۶,۱۳، ۲۴,۷۶، ۱۵,۳۷، ۴,۳۷، ۲,۴۲، ۱,۹، ۱,۳۶ و ۰,۰۵ بود.



مدل GTN با پارامترهای بهینه‌شده توانست با دقت بالایی (خطای کمتر از ۱٪) رفتار ماده را در آزمایش کشش پیش‌بینی کند. همخوانی نزدیک بین منحنی‌های تنش-کرنش تجربی و تجربی صحت روش کالیبراسیون را تأیید می‌کند. مدل آ سیب GTN با توجه به تحلیل نمودارهای به دست آمده، مدل مناسبی برای پیش‌بینی رفتار شکست ماده می‌باشد. مهم‌ترین نوآوری این پژوهش، ارائه یک چارچوب سیستماتیک برای کالیبراسیون پارامترهای مدل GTN همراه با تحلیل حساسیت کمی و بررسی پارامترهای اغتشاش بود. این رویکرد می‌تواند به پژوهشگران در تمرکز بر پارامترهای مؤثر و صرفه‌جویی در زمان و هزینه کمک کند.

## تشکر و قدردانی

مولفین از حمایت مادی و معنوی معاونت آموزشی و پژوهشی دانشگاه صنعتی قم جهت تسهیل در انجام امور تجربی ذیل این پژوهش نهایت تشکر و قدردانی را اعلام می‌دارند.

## ۵- مراجع

۱- [1] [2025] [12-16] [12-17] [Tehran] [1404] [Iran]

### Spark Atomic Emission Spectrometry.

۲- [2] [2025] [12-16] [12-17] [Tehran] [1404] [Iran]

۳- [3] [2017] [242-254] [Engineering Fracture Mechanics, 186, 242-254].  
**forming based on GTN damage model. Engineering Fracture Mechanics, 186, 242-254.**

۴- [4] [1977] [2-15] [Journal of Engineering Materials and Technology, 99(1), 2-15].  
**part I–yield criteria and flow rules for porous ductile media. Journal of Engineering Materials and Technology, 99(1), 2-15.**

۵- [5] [1981] [389-407] [International Journal of Fracture, 17(4), 389-407].  
**conditions. International Journal of Fracture, 17(4), 389-407.**

۶- [6] [1984] [157-169] [Acta Metallurgica, 32(1), 157-169].  
**bar. Acta Metallurgica, 32(1), 157-169.**

۷- [7] [1968] [363-371] [of Applied Mechanics, 35, 363-371].  
**of Applied Mechanics, 35, 363-371.**



۸- ۰۰, ۰., ۰۰, ۰., ۰ ۰۰۰۰, ۰. (۲۰۱۱). ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰  
۵۰۵۲ ۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰. ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰  
**Aeronautics, 24(3), 378-386.**

۹- ۰۰۰۰, ۰., ۰۰۰۰۰۰۰۰, ۰.۰., ۰۰۰۰۰۰, ۰.۰., ۰ ۰۰۰۰۰, ۰.۰. (۲۰۰۵). ۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰  
**stretch flange forming of aluminium alloy sheet. Journal of the Mechanics and Physics of Solids,**  
۵۳(۲), ۲۶۹۲-۲۷۱۷.

۱۰- ۰۰۰۰۰۰۰۰۰, ۰. (۲۰۱۸). ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۶۰۶۱ ۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰  
**model. Mechanics & Industry, 19, 202.**

۱۱- ۰۰۰۰۰۰, ۰., ۰۰۰۰۰۰۰, ۰.۰., ۰۰۰۰۰۰۰۰, ۰., ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰, ۰.۰., ۰ ۰۰۰۰۰۰, ۰. (۲۰۱۲). ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰  
**of the GTN model to predict the forming limit diagram of IF-Steel. Journal of Mechanical**  
**Science and Technology, 26(1), 345-352.**

۱۲- ۰۰۰۰۰۰۰, ۰., ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰, ۰., ۰۰۰۰۰۰۰۰۰, ۰., ۰ ۰۰۰۰۰۰, ۰.۰. (۲۰۱۵). ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰ ۰۰  
**the ductile damage by the Gurson-Tvergaard-Needleman model of structures in carbon steel**  
**A48-AP. Journal of Materials Research and Technology, 4(2), 217-223.**

۱۳- ۰۰۰۰۰, ۰., ۰۰, ۰., ۰ ۰۰, ۰. (۲۰۱۶). ۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰۰۰ ۰۰۰ ۰ ۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰  
**application to ductile fracture. European Journal of Mechanics - A/Solids, 57, 132-148.**

۱۴- ۰۰۰۰۰, ۰., ۰۰, ۰., ۰۰, ۰., ۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰, ۰. (۲۰۱۷). ۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰  
**incremental forming using a modified GTN model. Engineering Fracture Mechanics, 186, 59-79.**

۱۵- ۰۰۰۰, ۰.۰., ۰۰, ۰.۰., ۰۰, ۰.۰., ۰ ۰۰۰, ۰.۰. (۲۰۱۷). ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰-۰۰۰۰۰  
**plastic forming by using different failure criteria. International Journal of Mechanical Sciences,**  
۱۲۰, ۱۹۰-۲۰۳.

۱۶-۰۰۰۰۰۰, ۰., ۲۰۲۰. ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰. ۰۰۰۰۰۰۰۰, ۲<sup>۰۰</sup> ۰۰.,

۱۷-۰۰۰۰, ۰.-۰.۰ ۰۰۰, ۰.-۰.۰ ۰۰۰, ۰.-۰.۰ ۰۰۰۰, ۰.-۰.۰ ۰۰۰, ۰.-۰.۰ ۰۰, ۰.-۰.۰ ۰۰۰۰, ۰.-۰.۰ ۰۰۰, ۰.-

**K.; Kim, S.-K., 2021. Effect of Combined Extrusion and Rolling Parameters on Mechanical and**  
**Corrosion Properties of New High Strength Al-Mg Alloy. Metals, 11, 445.**

۱۸- ۰۰۰۰, ۰., ۰ ۰۰۰۰, ۰. (۲۰۰۹). ۰۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰  
**criterion and its application in sheet metal forming. Computational Materials Science, 44(3),**  
۱۰۱۳-۱۰۲۱.



۱۹- ۰۰, ۰.۰., ۰۰۰۰, ۰.۰., ۰۰۰۰, ۰., ۰۰۰۰, ۰., ۰۰۰, ۰., ۰۰۰۰, ۰., ۰۰۰۰, ۰.۰., ۰ ۰۰۰, ۰.۰. (۲۰۱۵).

**Parameters determination of GTN model and damage analysis of aluminum alloy 6016 sheet metal. International Conference on Materials Science and Applications.**

۲۰- ۰۰۰۰ ۰۸-۲۴. ۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰.

۲۱- ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰, ۰.۰. (۲۰۱۷). ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰. ۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰ ۰ ۰۰۰۰۰.

۲۲- ۰۰۰, ۰.۰. (۲۰۰۱). ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰. ۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰ ۰ ۰۰۰۰۰.

۲۳- ۰۰۰۰۰۰۰, ۰. (۱۹۸۷). ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰. ۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰.

۲۴- ۰۰۰۰۰۰۰۰۰, ۰.۰., ۰ ۰۰۰, ۰. (۲۰۰۴). ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰-۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰۰  
**their relevance to the stress-based FLD. International Journal of Plasticity, 20(8-9), 1463-1486.**

۲۵- ۰۰۰۰۰۰۰, ۰. (۱۹۹۷). ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰  
**sheets. Journal of Materials Processing Technology, 64(1-3), 25-32.**

۲۶- ۰۰۰۰۰, ۰.۰., ۰۰۰۰۰۰, ۰.۰., ۰ ۰۰۰۰۰, ۰.۰.۰. (۲۰۰۶). ۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰  
**on the application of stress-based forming limit criterion. International Journal of Mechanical Sciences, 48(4), 414-429.**

۲۷- ۰۰۰۰۰۰, ۰., ۰۰۰۰۰, ۰., ۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰, ۰. (۲۰۱۳). ۰۰۰۰۰-۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰  
**the stress triaxiality and the Lode parameter on ductile damage. International Journal of Plasticity, 50, 49-65.**

۲۸- ۰۰۰, ۰., ۰۰۰, ۰., ۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰, ۰.۰. (۲۰۰۴). ۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰: ۰۰۰۰۰۰۰  
**of stress triaxiality and initial porosity. Engineering Fracture Mechanics, 71(3), 379-400.**

۲۹- ۰۰۰۰, ۰.۰., ۰۰۰۰, ۰.۰., ۰ ۰۰۰۰, ۰.۰. (۲۰۱۶). ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰  
**for DP600 steel on in-situ tensile tests. Engineering Fracture Mechanics, 154, 152-168.**

۳۰- ۰۰۰۰۰۰, ۰.۰., ۰۰۰۰, ۰., ۰۰, ۰.۰., ۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰, ۰.۰. (۲۰۱۶). ۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰ ۰۰۰۰۰۰۰۰۰ ۰۰ ۰۰۰۰  
**growth and linkage in commercially pure magnesium. Acta Materialia, 113, 68-80.**

## تحلیل داده محور اثر دمای گاز خروجی اسکرابر تاپ‌گس بر مصرف گاز طبیعی در فرایند احیای مستقیم میدرکس

فرزاد بنی اسد آزاد<sup>۱</sup>، مجتبی عباسی<sup>۲</sup>، حمزه ایزدی<sup>۳</sup>، سید محمد جواد یوسفی<sup>۴</sup>، حمزه نگینی<sup>۵</sup>

- ۱- کارشناس فرایند شرکت توسعه آهن و فولاد گلگهر
  - ۲- معاونت بهره برداری شرکت توسعه آهن و فولاد گلگهر
  - ۳- مدیر کارخانجات احیا شرکت توسعه آهن و فولاد گلگهر
  - ۴- رئیس فرایند شرکت توسعه آهن و فولاد گلگهر
  - ۵- کارشناس دفتر فنی شرکت توسعه آهن و فولاد گلگهر
- baniasadfarzad@gmail.com

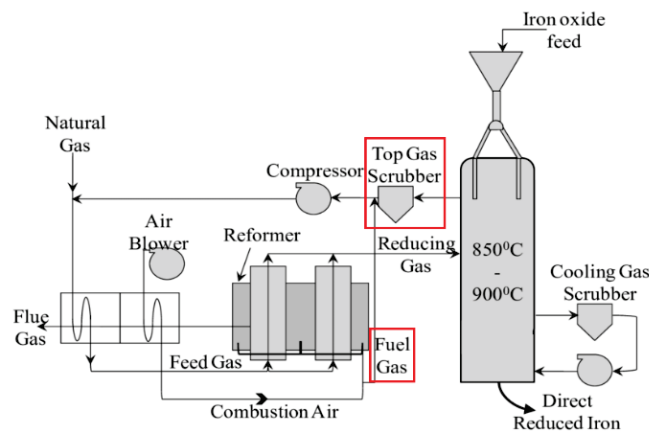
### چکیده

فرایند احیای مستقیم میدرکس یکی از روش‌های اصلی تولید آهن اسفنجی است که مصرف گاز طبیعی بالایی دارد. بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی این فرایند، مانند دمای گاز خروجی اسکرابر تاپ‌گس، می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر کاهش مصرف انرژی داشته باشد. در این پژوهش، با استفاده از داده‌های عملیاتی یک واحد صنعتی مگامدول میدرکس، اثر تغییرات دمای گاز خروجی از اسکرابر تاپ‌گس بر مصرف گاز طبیعی فرایند احیا بررسی شده است. تحلیل آماری نشان داد که افزایش دمای گاز خروجی اسکرابر رابطه مستقیم با مصرف بیشتر گاز طبیعی دارد. همبستگی منفی بین دما و همبستگی مثبت با مصرف گاز مشعل‌ها تأیید شد. بهینه‌سازی دمای اسکرابر نقش کلیدی در کاهش مصرف سوخت دارد. نشان داد کاهش دمای اسکرابر تا محدوده  $45^{\circ}\text{C}$  باعث حذف بیشتری از بخار آب و  $\text{CO}_2$ ، باعث بهبود کیفیت گاز احیایی و کاهش مصرف گاز طبیعی به میزان ۲-۳٪ می‌شود. در مقابل، افزایش دما به بیش از  $52^{\circ}\text{C}$  منجر به افت کیفیت گاز، افزایش مصرف سوخت مشعل‌ها و کاهش بهره‌وری انرژی می‌شود.

کلمات کلیدی: احیای مستقیم آهن، اسکرابر تاپ‌گس، مصرف انرژی، تحلیل داده صنعتی.

## ۱- مقدمه

فرایند میدرکس یک فناوری متداول برای تولید مستقیم آهن اسفنجی از سنگ آهن با گاز طبیعی به‌عنوان سوخت و عامل احیا است. در این روش، گاز طبیعی در واحد ریفرمر به مخلوط گاز احیاکننده عمدتاً  $H_2$  و  $CO$  تبدیل شده و به کوره احیا تزریق می‌شود تا اکسیژن موجود در سنگ آهن را حذف کند. بخشی از گاز خروجی بالای کوره که هنوز دارای مقادیر قابل توجهی  $H_2$  و  $CO$  است، پس از تصفیه و خنک‌سازی دوباره به چرخه بازگردانده می‌شود تا بازده انرژی فرایند افزایش یابد. عملیات خنک‌سازی و تمیزکاری گاز بالا توسط اسکرابر تاپ‌گس انجام می‌گیرد که با پاشش آب، گاز داغ خروجی را تا دمای معینی سرد کرده و غبار و بخار آب را از آن جدا می‌کند [۱،۵]. در شکل شماره ۱ فرایند احیا مستقیم میدرکس به صورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۱- شماتیک فرایند میدرکس

دمای گاز خروجی اسکرابر تاپ‌گس نقش تعیین‌کننده‌ای در ترکیب شیمیایی گاز و نیازهای حرارتی فرایند دارد [۵]. این دما مشخص می‌کند چه مقدار از حرارت محسوس گاز حفظ می‌شود و چه مقدار در تماس با آب اسکرابر جذب می‌گردد. همچنین دمای بالاتر موجب باقی‌ماندن رطوبت بیشتر در گاز می‌شود، زیرا گاز در تعادل با آب خنک‌کننده قرار دارد و در دماهای بالاتر ظرفیت نگهداشتن بخار آب بیشتری دارد [۱،۳]. نسبت گازهای احیاکننده به گازهای اکسیدکننده معمولاً به صورت  $(H_2+CO)/(H_2O+CO_2)$  تعریف می‌شود شاخص کیفیت گاز احیا است که باید به اندازه کافی بالا باشد (در حدود ۹-۱۱) تا واکنش‌های احیا به طور مؤثر انجام شوند [۱]. وجود رطوبت زیاد در گاز، این نسبت کیفیت را کاهش داده و کارایی احیا را محدود می‌کند. از سوی دیگر، حذف هرچه بیشتر رطوبت از گاز کیفیت گاز احیا را بهبود می‌بخشد [۲].

مصرف انرژی و به‌ویژه مصرف گاز طبیعی در فرایند میدرکس سهم عمده‌ای در هزینه‌های تولید آهن اسفنجی و انتشار  $CO_2$  دارد. گزارش‌ها نشان می‌دهد مصرف ویژه‌ی گاز طبیعی در واحدهای میدرکس امروزی در حدود ۲/۴ گیگا‌کالری به ازای هر تن DRI است. دمای گاز خروجی اسکرابر تاپ‌گس یکی از پارامترهای قابل کنترل است که بالقوه بر هر دو جنبه حرارتی و ترکیب شیمیایی گاز تأثیر می‌گذارد [۲].



در این تحقیق با تکیه بر داده‌های واقعی یک واحد صنعتی و نیز مرور دقیق پژوهش‌های پیشین، تأثیر دمای گاز خروجی اسکرابر تاپ‌گس بر مصرف گاز طبیعی و عملکرد فرایند میدرکس ارزیابی شده است. نوآوری اصلی این پژوهش در آن است که برای نخستین بار در مقیاس یک مگامدول واقعی، ارتباط مستقیم بین دمای اسکرابر، کیفیت گاز احیا و مصرف گاز طبیعی بر پایه تحلیل داده‌محور و نه مدل‌سازی شبیه‌سازی شده بررسی می‌شود. این مطالعه با استفاده از داده‌های عملیاتی ثبت‌شده، تأثیر دمای اسکرابر را به صورت کمی بر رفتار انرژی و کیفیت گاز احیا تحلیل می‌کند؛ موضوعی که در ادبیات پیشین غالباً به صورت تئوریک یا بر اساس مدل‌های CFD و ترمودینامیکی مطرح شده بود و ارزیابی تجربی آن در مقیاس صنعتی سابقه نداشته است [۸].

یکی از جامع‌ترین مطالعات در این زمینه، پژوهش Rechberger [۳] است که در قالب بررسی گذار هیدروژنی فرایندهای DRI، نقش حذف بخار آب در اسکرابر را تشریح کرده است. نتایج آن‌ها نشان داد که وجود بخار آب در گاز برگشتی، تعادل واکنش‌های احیایی را به سمت تولید  $H_2O$  و  $CO_2$  سوق داده و موجب کاهش نسبت احیاکنندگی گاز (RGQ) می‌شود. این مطالعه تأکید می‌کند که حذف مؤثر بخار آب از گاز بازبافتی پیش‌نیاز اصلی حفظ قدرت احیایی و دستیابی به متالیزاسیون بالاتر است؛ یافته‌ای که با نتایج پژوهش حاضر، که نشان می‌دهد کاهش دمای اسکرابر به‌طور مستقیم باعث کاهش رطوبت و افزایش RGQ می‌شود، کاملاً هم‌راستا است.

Ajbar [۴] با توسعه یک مدل جامع از یک واحد میدرکس، اثر تغییر پارامترهایی از جمله نسبت گاز برگشتی، میزان تزریق اکسیژن و دمای خروجی اسکرابر را بر عملکرد فرایند بررسی کردند. نتایج این مطالعه نشان داد افزایش غیرمعمول دمای خروجی اسکرابر تأثیر منفی بر عملکرد سیستم دارد؛ به بیان دیگر اگر گاز بالای کوره کمتر سرد شود و با دمای بالاتری و رطوبت بیشتر به سیکل برگردد، درصد متالیزاسیون DRI کاهش می‌یابد و برای جبران آن نیاز به مصرف بیشتر گاز طبیعی احساس می‌شود [۴].

به‌طور کلی مرور منابع نشان می‌دهد که اگرچه نقش رطوبت و کیفیت گاز احیا در مصرف انرژی فرایندهای میدرکس در مطالعات متعدد مورد توجه بوده است، اما هیچ‌یک از این پژوهش‌ها اثر مستقیم دمای اسکرابر تاپ‌گس بر مصرف گاز طبیعی را بر پایه داده‌های واقعی صنعتی بررسی نکرده‌اند.

## ۲- روش پژوهش

این پژوهش بر پایه داده‌های واقعی یک واحد صنعتی مگامدول میدرکس انجام شده است. داده‌ها طی حدود دو سال بهره‌برداری پایدار و در قالب ثبت پیوسته پارامترهای فرایندی از طریق سیستم پایش صنعتی جمع‌آوری شده‌اند. دمای گاز خروجی اسکرابر تاپ‌گس در مسیر گاز برگشتی توسط دو حسگر TTA48 (مسیر ۲/۳) و TTA61 (مسیر ۱/۳) اندازه‌گیری شده است. هر دو حسگر از نوع ترموکوپل K با دقت اندازه‌گیری  $\pm 0.5^\circ C$  بوده و داده‌ها با فاصله زمانی ۵ دقیقه ثبت گردیده‌اند.

مصرف گاز طبیعی در ریفرمر شامل دو جریان اصلی است: گاز خوراک ریفرمر که با فلومتر FTA22A36 اندازه‌گیری می‌شود و گاز سوخت مشعل‌های ریفرمر که توسط فلومتر FTB061 پایش می‌گردد. هر دو فلومتر از نوع اوریفیس‌پلیت استاندارد صنعتی بوده و طبق سوابق کالیبراسیون دوره‌ای، دقتی در حدود  $\pm 2\%$  دارند. ترکیب گاز احیا نیز به کمک آنالیزهای

نصب‌شده در خطوط AITA311 (متان)، AITA321 (دی‌اکسیدکربن) و حسگر  $H_2CO$  برای تعیین نسبت  $H_2/CO$  اندازه‌گیری شده و صحت این داده‌ها با نمونه‌برداری آزمایشگاهی تایید شده است. افزون بر این، متغیرهای کنترلی مهم شامل نرخ تولید آهن اسفنجی، درصد اجزای گاز احیا ( $H_2$ ،  $CO$ ،  $CH_4$ ،  $CO_2$ )، فشار تاپ‌گس، دماهای نواحی مختلف کوره و نرخ برگشت گاز نیز از پایگاه داده استخراج شده و در تحلیل‌های تکمیلی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

برای تمرکز بر رفتار پایدار فرایند، مجموعه داده اولیه تحت یک فرآیند دقیق پالایش قرار گرفت. در این مرحله بازه‌های راه‌اندازی، خاموشی، توقف تولید و دوره‌های ناپایداری حذف شدند. نقاط پرت با استفاده از روش‌های آماری شامل Z-Score و فواصل بین‌چارکی (IQR) شناسایی و حذف یا در صورت امکان با درون‌یابی مناسب اصلاح شدند. داده‌های گمشده نیز با استفاده از میانگین‌گیری کوتاه‌مدت یا روش خطی تکمیل گردید. نتیجه این فرایند، مجموعه‌ای پالایش‌شده شامل ده‌ها هزار نقطه داده معتبر بود که عملکرد واقعی واحد را در شرایط اقلیمی و بار عملیاتی متنوع بازنمایی می‌کرد.

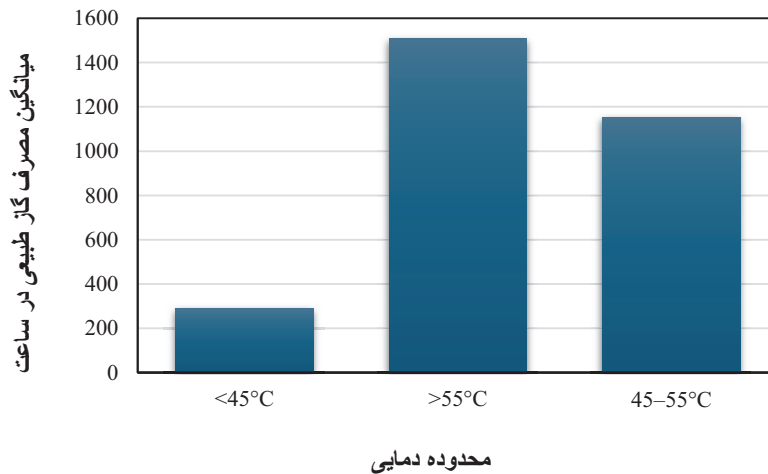
در مرحله نخست، به‌منظور ارزیابی ارتباط اولیه بین دمای اسکرابر و شاخص‌های مصرف انرژی، ضریب همبستگی پیرسون میان دمای TTA48 و TTA61 با مقادیر مصرف گاز طبیعی (خوراک و سوخت ریفرمر) و نیز شاخص کیفیت گاز احیا (RGQ) محاسبه شد. سپس نمودارهای پراکنش برای مشاهده الگوی تجربی رابطه دما-مصرف گاز طبیعی (NG) ترسیم شد. روندهای فصلی نیز با تفکیک داده‌ها بر اساس ماه‌های سال و دمای محیط بررسی گردید.

در گام دوم، برای تعیین اثر واقعی دمای اسکرابر مستقل از سایر متغیرها، مدل رگرسیون چندمتغیره توسعه یافت. در این مدل، مصرف ویژه گاز طبیعی ( $Nm^3 NG$  به‌ازای هر تن DRI) به‌عنوان متغیر وابسته در نظر گرفته شد. متغیرهای مستقل شامل دمای اسکرابر، نرخ تولید، کیفیت گاز احیا (RGQ)، فشار تاپ‌گس، درصد‌های  $CO$  و  $CH_4$ ، و نرخ برگشت گاز بودند. ضرایب مدل با روش حداقل مربعات برآورد شدند و معناداری آماری آن‌ها بر اساس P-value و  $R^2$  ارزیابی گردید. در موارد لازم، مدل‌های درجه دوم یا لگاریتمی به‌منظور بهبود برازش مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین تحلیل حساسیت برای تعیین سهم دمای اسکرابر در تغییرات مصرف گاز طبیعی انجام شد.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

#### ۳-۱- مقایسه عملکرد در بازه‌های مختلف دمایی اسکرابر

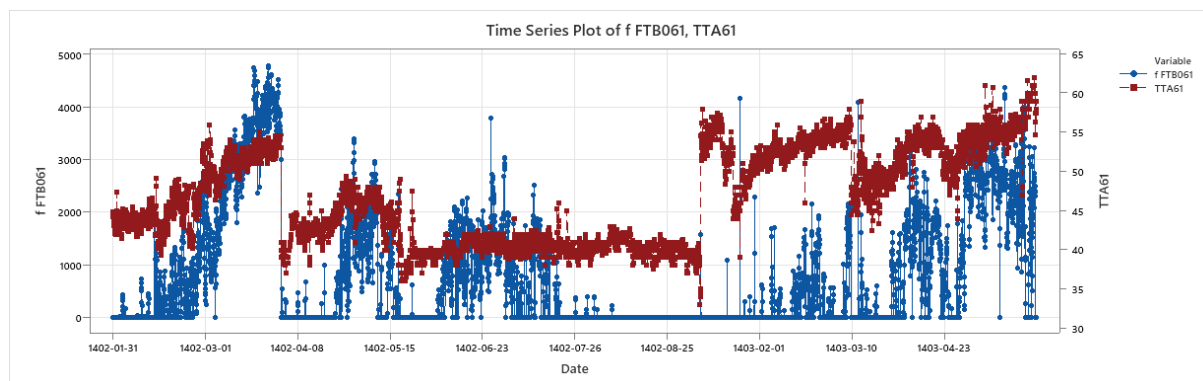
به منظور کمی‌سازی تاثیر دمای اسکرابر، داده‌ها به سه بازه دمایی طبقه‌بندی شدند: کمتر از  $45^\circ C$  (خنک‌کاری شدید)،  $45-55^\circ C$  (درجه سانتی‌گراد (محدوده متوسط))، و بیشتر از  $55^\circ C$  (خنک‌کاری کم). نتایج مقایسه میانگین‌ها در این سه بازه در شکل زیر آمده است.



شکل ۲- نمودار تاثیر دمای گاز خروجی اسکرابر تاپ‌گس بر مصرف ویژه گاز طبیعی مشعل‌های اصلی

داده‌ها نشان می‌دهند که در دمای بیش از  $55^{\circ}\text{C}$ ، به‌طور میانگین حدود  $1500 \text{ Nm}^3/\text{h}$  متان مصرف شده، در حالی که این مقدار در بازه  $45-55^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد حدود  $1170$  و در دمای کمتر از  $45^{\circ}\text{C}$  فقط حدود  $290 \text{ Nm}^3/\text{h}$  بوده است. این روند بیانگر افت ارزش حرارتی گاز در دماهای بالا و افزایش نیاز به متان مکمل است.

شکل شماره ۳ نمودار سری زمانی دمای گاز خروجی از اسکرابر ناحیه ۱/۳ (TTA61) و مصرف متان تزریقی به مشعل‌های اصلی (FTB061) به‌وضوح نشان می‌دهد که افزایش دمای گاز به‌طور مستقیم با افزایش مصرف متان همراه بوده است. در دوره‌هایی که دما از  $55^{\circ}\text{C}$  فراتر رفته، مصرف متان به بیش از  $4500$  نرمال‌مترمکعب بر ساعت رسیده که ناشی از افت ارزش حرارتی گاز مرطوب و نیاز به جبران آن با تزریق سوخت بیشتر بوده است. در مقابل، در بازه‌هایی که دمای اسکرابر بین  $42$  تا  $48$  درجه کنترل شده، مصرف متان به‌طور قابل توجهی کاهش یافته و عملکرد سیستم پایدارتر بوده است. این رفتار تجربی مؤید آن است که کنترل مؤثر دمای اسکرابر، نه‌تنها بهره‌وری انرژی را افزایش می‌دهد، بلکه نوسانات مصرف سوخت را نیز کاهش می‌دهد و منجر به عملکرد اقتصادی‌تر و قابل پیش‌بینی‌تر می‌گردد.

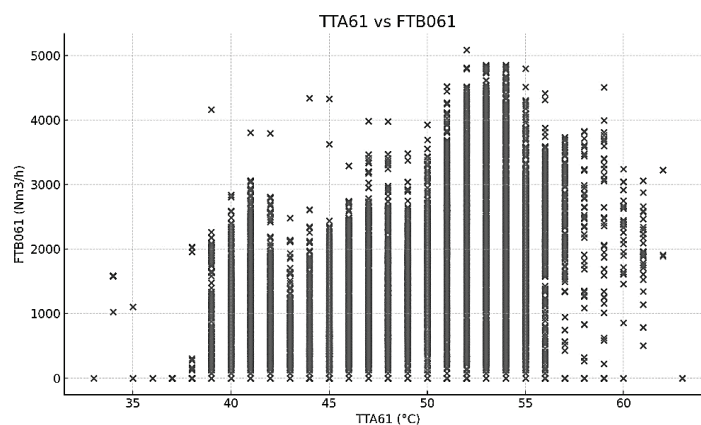


شکل ۳- نمودار سری‌زمانی بین دمای گاز خروجی اسکرابر (TTA61) و نرخ مصرف گاز طبیعی مشعل‌ها (FTB061)

لازم به ذکر است که اختلاف میان مقادیر مصرف گاز طبیعی نمایش داده شده در نمودار سری زمانی (شکل ۳) و نمودارهای طبقه‌بندی شده (شکل ۲) ناشی از تفاوت در نوع تحلیل داده‌هاست. در شکل ۳، مقادیر لحظه‌ای مصرف گاز (FTB061) به صورت خام و بدون پردازش نمایش داده شده‌اند؛ بنابراین نوسانات لحظه‌ای، از جمله پیک‌های بالا تا ۵۰۰۰ نرمال مترمکعب بر ساعت نیز قابل مشاهده است. در مقابل، نمودار شکل ۲ بر پایه میانگین‌گیری آماری در سه بازه دمایی تنظیم شده و به صورت هدفمند تغییرات پایدار مصرف را نشان می‌دهد. به همین دلیل مقادیر در این نمودار به صورت میانگین نرم شده ظاهر شده‌اند که برای تحلیل روند کلی و تصمیم‌سازی عملیاتی مناسب‌تر است. این دو رویکرد مکمل یکدیگر هستند و نمایی هم‌زمان از رفتار ناپایدار لحظه‌ای و عملکرد پایدار سیستم ارائه می‌دهند.

تحلیل رگرسیون چندمتغیره برای بررسی مستقل بودن اثر دمای اسکرابر، یک مدل رگرسیون چندمتغیره برای پیش‌بینی مصرف ویژه گاز طبیعی توسعه داده شد. در مسیر ۱/۳ گاز خروجی اسکرابر پس از جداسازی بخشی از رطوبت، مستقیماً به عنوان سوخت کمکی به مشعل‌های ریفمر تزریق می‌شود. بنابراین دمای این گاز نقش تعیین‌کننده‌ای در میزان مصرف گاز طبیعی مشعل‌ها دارد. تحلیل داده‌های صنعتی نشان داد که افزایش دمای خروجی اسکرابر (TTA61) به طور مستقیم باعث افزایش مصرف گاز طبیعی در مشعل‌های اصلی (FTB061) می‌شود.

بر اساس همبستگی پیروسون بین دو متغیر، مقدار  $r$  در محدوده ۰.۴۱ به دست آمد که نشان می‌دهد رابطه‌ای مثبت و معنادار میان دمای گاز و میزان مصرف سوخت وجود دارد. نمودار پراکنش نیز این روند را تأیید می‌کند؛ در دماهای کمتر از  $45^{\circ}\text{C}$  مقدار FTB061 در کمترین حالت قرار دارد، اما با عبور دما از  $50^{\circ}\text{C}$  مصرف مشعل به طور محسوس افزایش می‌یابد. این رفتار از دیدگاه فنی قابل توضیح است: گاز گرم‌تر رطوبت بیشتری نگه می‌دارد و انرژی بیشتری برای تأمین گرمایش مورد نیاز ریفمر نیاز دارد؛ به همین دلیل مشعل‌ها باید سوخت بیشتری مصرف کنند.



شکل ۴- پراکنش داده‌های صنعتی بین دمای گاز خروجی اسکرابر مسیر ۱/۳ (TTA61) و مصرف گاز طبیعی مشعل‌ها

ضریب شیب  $\beta$  بیانگر آن است که با افزایش هر ۱ درجه سانتی‌گراد در دمای گاز خروجی اسکرابر مسیر ۱/۳، مصرف گاز مشعل‌ها به‌طور متوسط حدود ۱۲۰  $\text{Nm}^3/\text{h}$  افزایش می‌یابد. مقدار  $R^2 = 0.31$  نشان می‌دهد که حدود ۳۱ درصد از تغییرات مصرف گاز مشعل‌ها تنها توسط دمای TTA61 قابل توضیح است، که برای داده‌های عملیاتی با نوسان‌های متعدد، مقدار قابل قبولی است. پراکنش داده‌های صنعتی بین دمای گاز خروجی اسکرابر مسیر ۱/۳ (TTA61) و مصرف گاز طبیعی مشعل‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است.

تحلیل آماری مسیر ۱/۳ نشان می‌دهد که دمای گاز خروجی اسکرابر (TTA61) تأثیر مستقیمی بر میزان مصرف گاز طبیعی مشعل‌ها (FTB061) دارد. ضریب همبستگی پیرسون  $r = +0.41$  و مقدار  $P < 0.001$  بیانگر وجود رابطه‌ای مثبت و معنادار بین این دو متغیر است. مدل رگرسیون خطی نیز نشان داد که به‌ازای افزایش هر ۱ درجه سانتی‌گراد در دمای TTA61، مصرف گاز طبیعی مشعل‌ها به‌طور متوسط حدود ۱۲۰  $\text{Nm}^3/\text{h}$  افزایش می‌یابد. مقدار  $R^2 = 0.31$  نشان می‌دهد که حدود ۳۱٪ از تغییرات مصرف سوخت مشعل‌ها تنها توسط تغییرات دما قابل توضیح است، که برای داده‌های صنعتی با نویز و نوسان بالا قابل قبول و معنادار است. نتیج این تحلیل در جدول های ۱ و ۲ آورده شده است.

جدول ۱- نتایج تحلیل همبستگی بین دمای گاز خروجی اسکرابر مسیر ۱/۳ (TTA61) و مصرف گاز طبیعی مشعل‌ها (FTB061)

پارامتر	ضریب همبستگی پیرسون $r$	P-value	رابطه	شدت رابطه	روند کلی
مقدار	+۰.۴۱	$\leq 0.001$	مثبت و افزایشی	متوسط	با افزایش دما مصرف گاز افزایش

جدول ۲- ضرایب مدل رگرسیون خطی بین دمای گاز خروجی اسکرابر مسیر ۱/۳ (TTA61) و مصرف گاز طبیعی مشعل‌ها (FTB061)

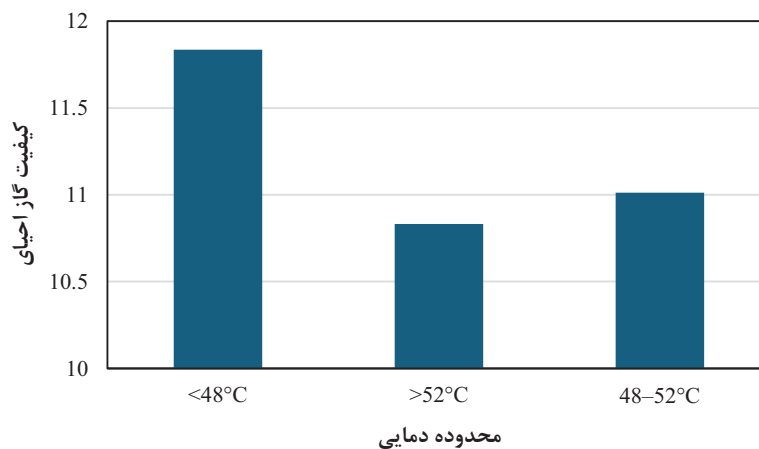
پارامتر	مدل برازش	$\alpha$	$\beta$ ( $\text{Nm}^3/\text{h per } ^\circ\text{C}$ )	$R^2$	P-value
مقدار	$\text{FTB061} = \alpha + \beta \text{TTA61}$	۵۵۰۰- تا-۵۲۰۰	۱۲۴ تا ۱۱۶	۰.۳۱	$\leq 0.001$

اختلاف میانگین مصرف گاز مشعل‌ها بین بازه پایین‌ترین دما ( $>48^\circ\text{C}$ ) و بالاترین دما ( $<52^\circ\text{C}$ ) از رابطه  $\Delta\% = \frac{(\text{FTB}_{\text{high}} - \text{FTB}_{\text{low}})}{\text{FTB}_{\text{low}}} \times 100$  محاسبه گردید که مقدار آن حدود ۱/۵ تا ۲ درصد افزایش بود. این افزایش ناشی از آن است که گاز گرم‌تر بخار بیشتری حمل کرده و در نتیجه بار حرارتی ریفورمر را افزایش می‌دهد، که به‌طور مستقیم باعث بالا رفتن مصرف سوخت مشعل‌ها می‌شود.

۳-۲- تأثیر دمای اسکرابر بر کیفیت گاز احیایی

همان‌گونه که در شکل‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شود، کاهش دمای گاز برگشتی از اسکرابر (TTA48) اثر مستقیم و قابل توجهی بر بهبود کیفیت گاز احیایی و کاهش مصرف گاز طبیعی داشته است. در بازه زیر ۴۸ درجه سانتی‌گراد، نسبت  $(H_2+CO)/(H_2O+CO_2)$  به حدود ۱۱.۸۵ رسیده است که در مقایسه با بازه‌های بالاتر نشان‌دهنده ترکیب احیاکننده بسیار قوی‌تری است.

مقدار ضریب همبستگی بین دمای گاز برگشتی از اسکرابر و نسبت RGQ در سطح  $P < 0.01$  معنادار بود. مدل رگرسیون ساده بین TTA48 و RGQ دارای  $R^2 = 0.24$  بوده و نشان می‌دهد حدود ۲۴٪ از تغییرات کیفیت گاز احیا توسط دمای گاز برگشتی قابل تبیین است.

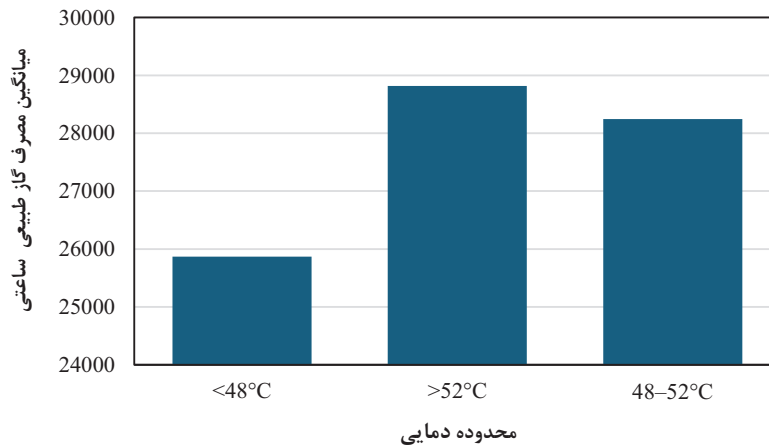


شکل ۵- نمودار تاثیر دمای گاز خروجی اسکرابر تاپ‌گس بر کیفیت گاز احیایی

همزمان با این بهبود کیفیت، مصرف گاز طبیعی در ریفرمر به صورت میانگین حدود ۱۰-۱۲٪ کمتر از سایر بازه‌ها بوده است. این موضوع بیانگر آن است که سیستم با بهره‌گیری از گاز خشک‌تر، به گاز کمتری برای دستیابی به ترکیب مطلوب نیاز داشته و در نتیجه، مصرف انرژی کاهش یافته است. در مقابل، در دماهای بالاتر از  $52^\circ C$ ، هرچند گاز طبیعی بیشتری به ریفرمر تزریق شده، اما کیفیت گاز احیایی کاهش یافته است. این پدیده نشان می‌دهد که افزایش دمای اسکرابر نه تنها ترکیب گاز را تضعیف می‌کند، بلکه باعث تحمیل هزینه بیشتر انرژی به سیستم می‌گردد، چرا که برای حفظ عملکرد مطلوب، ناگزیر به تزریق NG بیشتر هستیم. در نتیجه، می‌توان نتیجه گرفت که پایین نگه داشتن دمای گاز برگشتی نه تنها کیفیت احیا را ارتقا می‌دهد [۳،۴]، بلکه با بهینه‌سازی مصرف انرژی، بهره‌وری فرآیند را نیز به طور محسوس افزایش می‌دهد [۲،۶]. امروزه استفاده از هوش مصنوعی و الگوریتم‌های یادگیری ماشین امکان پیش‌بینی کیفیت گاز احیایی و پارامترهای عملیاتی را فراهم ساخته است که می‌تواند در این زمینه کمک کننده باشد [۷].

برای بررسی همزمان تأثیر متغیرهای مختلف بر مصرف گاز طبیعی، مدل رگرسیون چندمتغیره خطی اجرا شد که نتایج مدل نشان داد که رگرسیون به‌دست‌آمده از برازش مناسبی برخوردار است ( $R^2 = 0.74$ ,  $P < 0.001$ ) و می‌تواند بیش از ۷۴٪

از تغییرات مصرف گاز طبیعی را تبیین کند. تحلیل حساسیت ضرایب استانداردشده ( $\beta$ ) نیز حاکی از آن بود که دمای گاز خروجی اسکرابر بیشترین سهم را در تغییرات مصرف گاز طبیعی دارد ( $\beta = 0.43$ )، در حالی که تأثیر نرخ تولید ( $\beta = 0.18$ ) و فشار تاپ‌گس ( $\beta = 0.11$ ) در مقایسه با آن کمتر است. این نتایج ضمن تأیید نقش محوری دمای اسکرابر در تعیین کیفیت و ترکیب گاز برگشتی، نشان می‌دهند که بهینه‌سازی دمای گاز پیش از ورود به کمپرسورها، می‌تواند مؤثرترین راهبرد برای کاهش مصرف گاز طبیعی در فرآیند احیای مستقیم باشد.



شکل ۶- نمودار تأثیر دمای گاز خروجی اسکرابر تاپ‌گس بر مصرف ویژه گاز

یافته‌های این تحقیق نشان می‌دهد که اسکرابر تاپ‌گس در فرآیند میدرکس دارای نقشی دوگانه و تعیین‌کننده است: از یک‌سو با کاهش دما، بخش قابل‌توجهی از حرارت محسوس گاز را دفع می‌کند و بار حرارتی ریفرمر را افزایش می‌دهد [۲،۴]، اما از سوی دیگر با حذف مؤثر رطوبت و  $CO_2$ ، ترکیب گاز احیا را به شکل محسوسی بهبود می‌بخشد [۳،۶]. بررسی منابع و داده‌های صنعتی نشان می‌دهد که اثر مثبت بهبود کیفیت شیمیایی گاز بر عملکرد احیا بسیار قوی‌تر از مزیت حفظ حرارت گاز است؛ بنابراین استراتژی بهینه، سرد کردن کامل گاز در محدوده ۴۰ درجه سانتی‌گراد است تا سهم گازهای غیر احیاکننده به حداقل برسد. نتایج تأیید کرد که افزایش رطوبت گاز در مقادیر نسبتاً کم می‌تواند چندین درصد موجب افت درجه فلزی شدن DRI شود و نسبت احیاکننده‌ها به اکسیدکننده‌ها را به‌طور محسوسی کاهش دهد. کنترل دقیق سطح رطوبت برای جلوگیری از واکنش‌های معکوس اکسایش و حفظ نسبت  $(H_2+CO)/(H_2O+CO_2)$  در سطح طراحی (حدود ۹-۱۰) ضروری است [۳،۴].

برای ناحیه ۲/۳ اختلاف میانگین مصرف گاز طبیعی بین بازه‌های  $<48$  و  $>52$  درجه سانتی‌گراد محاسبه شد و مقدار آن حدود ۰/۵ تا ۱ درصد کاهش را نشان می‌دهد. در مجموع برای هر دوناحیه در بازه‌های دمایی بالای ۵۲ درجه سانتی‌گراد مصرف گاز طبیعی حدود ۲ تا ۳ درصد افزایش می‌یابد، در حالی که دمای پایین‌تر همچنان قوی‌ترین متغیر توضیح‌دهنده تغییرات مصرف گاز طبیعی باقی می‌ماند.

از منظر عملیاتی، بیشتر واحدهای صنعتی دمای خروجی اسکرابر را تا حد امکان نزدیک به ۳۵-۴۵ درجه سانتی‌گراد نگه می‌دارند [۳،۴]؛ محدوده‌ای که هم از نظر حذف رطوبت بهینه است و هم بخار کافی برای ریفرمینگ تأمین می‌شود بدون آن که خطر تشکیل کک روی کاتالیست افزایش یابد [۴]. نتایج داده‌های واحد مورد مطالعه نیز نشان داد که افزایش دمای اسکرابر به محدوده ۶۰-۶۵ درجه سانتی‌گراد، بلافاصله موجب افت کیفیت گاز، افزایش مصرف مشعل‌ها و کاهش تولید شد. حدود ۶۰-۷۰٪ انرژی گاز بالا در اسکرابر تلف می‌شود و اگرچه استفاده از مبدل‌های حرارتی مقاوم پیش از اسکرابر بالقوه می‌تواند مصرف سوخت را کاهش دهد، اما چالش‌های اقتصادی و خوردگی مانع بهره‌برداری گسترده از این فناوری شده است. با این حال در سناریوهای آینده نظیر استفاده از هیدروژن خالص یا تولید HDRI، بازیابی حرارت گاز بالا اهمیت بیشتری خواهد یافت [۲،۳].

از دید اقتصادی، تحلیل داده‌های صنعتی نشان داد که افزایش هر ۵ درجه سانتی‌گراد در دمای گاز برگشتی حدود ۲-۳٪ مصرف بیشتر گاز طبیعی به‌همراه دارد [۴] که برای یک مگامدول با تولید سالانه ۱.۵ میلیون تن DRI معادل ۴۵-۶۰ میلیون  $Nm^3$  گاز اضافی در سال است [۱]. این مقدار هزینه قابل‌توجهی ایجاد می‌کند و اهمیت کنترل دقیق دمای اسکرابر را کاملاً آشکار می‌سازد [۳].

### ۳-۳- نتیجه‌گیری

۱. تحلیل آماری نشان داد که افزایش دمای گاز خروجی اسکرابر رابطه مستقیم با مصرف بیشتر گاز طبیعی دارد ( $r=+0.66$ ). همبستگی منفی بین دما و خوراک ریفرمر ( $r=-0.58$ ) و همبستگی مثبت با مصرف گاز مشعل‌ها ( $r=+0.38$ ) تأیید شد. بهینه‌سازی دمای اسکرابر نقش کلیدی در کاهش مصرف سوخت دارد.
۲. افزایش دمای اسکرابر باعث باقی‌ماندن بخار آب در گاز برگشتی شده، نسبت  $H_2/CO$  کاهش می‌یابد و در نتیجه توان احیایی افت می‌کند. برای جبران آن، مصرف گاز طبیعی افزایش می‌یابد. این نتایج با اصول تعادل شیمیایی و اکشن WGS هم‌راستا است.
۳. واحدهای صنعتی باید دمای گاز خروجی اسکرابر را تا حد ممکن کاهش دهند تا گاز خشک‌تر و احیاکننده‌تر باشد. این راهبرد با داده‌های میدانی، دستورات عمل‌های Primetals و Midrex هم‌خوان است و به صرفه‌جویی سوختی تا ۵٪ منجر می‌شود.
۴. از نظر عملیاتی، نگه داشتن دمای اسکرابر در پایین‌ترین حد ممکن (حدود ۴۵ تا ۵۰°C) بهترین راه کاهش مصرف انرژی است، زیرا افزایش دما موجب افزایش مصرف گاز مشعل‌ها و افت کارایی ریفرمر می‌شود و تنظیم دقیق آب اسکرابر نقش کلیدی در پایداری مصرف انرژی دارد.
۵. کاهش دمای گاز خروجی اسکرابر باعث خشک‌تر شدن گاز برگشتی، افزایش نسبت احیاکننده‌ها و بهبود کیفیت گاز احیا می‌شود، در حالی که افزایش دما با بالا بردن رطوبت گاز و افت RGQ به‌طور مستقیم کارایی فرایند را کاهش می‌دهد.
۶. تحلیل آماری نشان داد دمای بالاتر اسکرابر با مصرف بیشتر گاز طبیعی رابطه مثبت و معناداری دارد و در بازه‌های دمایی بالای ۵۲ درجه سانتی‌گراد مصرف گاز طبیعی حدود ۲ تا ۳ درصد افزایش می‌یابد، در حالی که دمای پایین‌تر همچنان قوی‌ترین متغیر توضیح‌دهنده تغییرات مصرف گاز طبیعی باقی می‌ماند.



این مطالعه همچنین نشان داد که مدیریت دمای اسکرابر باید هم‌زمان با ملاحظات ترکیب گاز، بار حرارتی ریفرمر و سایر پارامترهای کنترلی انجام شود و نگاه یک‌بعدی به مسئله صرفاً حرارتی یا صرفاً شیمیایی نمی‌تواند به عملکرد بهینه منجر شود. نتایج به‌دست‌آمده می‌تواند مبنای تدوین دستورالعمل‌های عملیاتی جدید و بهبود طراحی واحدهای DRI باشد و نشان می‌دهد که بهره‌گیری از تحلیل داده‌های صنعتی می‌تواند نقش کلیدی در کاهش مصرف انرژی و ارتقای بهره‌وری واحدهای احیای مستقیم ایفا کند.

#### ۴- مراجع

- 1-Midrex, R. D. "World direct reduction statistics." *Midrex Technologies, Charlotte, NC, USA2016* (2013).
- 2-Chevrier, Vincent, L. Lauren, and Haruyasu Michishita. "MIDREX® process: bridge to ultra-low CO2 ironmaking." *Kobelco Technol. Rev* 39 (2021): 33-40.
- 3- Rechberger, Katharina, et al. "Green hydrogen-based direct reduction for low-carbon steelmaking." *steel research international* 91.11 (2020): 2000110.
- 4- Ajbar, A., et al. "Model-based energy analysis of an integrated midrex-based iron/steel plant." *Chemical Engineering Communications* 201.12 (2014): 1686-1704.
- 5-Shams, Alireza, and Faegheh Moazeni. "Modeling and simulation of the MIDREX shaft furnace: reduction, transition and cooling zones." *Jom* 67.11 (2015): 2681-2689.
- 6-Béchara, Rami, et al. "Optimization of the iron ore direct reduction process through multiscale process modeling." *Materials* 11.7 (2018): 1094.
- 7- Hosseinzadeh, Masih, Norollah Kasiri, and Mehran Rezaei. "Modeling of gaseous reduction of iron oxide pellets using machine learning algorithms, explainable artificial intelligence, and hyperparameter optimization techniques." *steel research international* 95.8 (2024): 2300887.
- 8-Gholamzadeh, Erfan, and Ahad Ghaemi. "Optimizing electricity consumption in direct reduction iron processes using RSM, MLP, and RBF models." *Scientific Reports* 15.1 (2025): 34947.



# High-Temperature Deformation Behavior and Microstructural Evolution of Additively Manufactured Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo Alloy

Ghazal Vossoughi<sup>a</sup>, Hamid Reza Abedi<sup>a,1</sup>, B. Mohammad Sadeghi<sup>a</sup>, Abdollah Saboori<sup>b, c</sup>, Luca Iuliano<sup>b, c</sup>

<sup>a</sup>School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

<sup>b</sup>Department of Management and Production Engineering, Politecnico di Torino, Corso duca Degli  
Abruzzi 24, 10129, Torino, Italy

corresponding author email address: habedi@iust.ac.ir

**Abstract**-This study examines the high-temperature compressive behavior and microstructural evolution of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy fabricated by electron beam powder bed fusion. Compression tests conducted between 600–1000 °C reveal a steady decline in yield strength and work-hardening capacity with increasing temperature, driven by the transition from dislocation-controlled plasticity to recovery- and diffusion-dominated deformation. Microscopic observations show progressive coarsening of the  $\alpha+\beta$  lamellar structure and partial dynamic recrystallization at elevated temperatures. The integrated mechanical and microstructural results establish a clear temperature–structure–property relationship, highlighting the dominant role of  $\alpha/\beta$  morphology and thermally activated dislocation kinetics in governing the alloy’s high-temperature flow response.

**Keywords** - Additive Manufacturing; Electron Beam Melting; Thermomechanical processing; Titanium alloys

## I. INTRODUCTION

Titanium alloys are indispensable in aerospace propulsion systems and high-temperature structural applications owing to their exceptional strength-to-weight ratio, oxidation resistance, and thermal stability [1, 2]. Among these alloys, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (Ti-6242) represents a well-established near- $\alpha$  grade engineered for service temperatures up to approximately 540 °C, where it retains high specific strength and microstructural stability [3, 4]. The alloy’s microstructure primarily consists of a hexagonal close-packed  $\alpha$  phase with a minor fraction of body-centered cubic transformed  $\beta$  [4]. The morphology, spatial distribution, and volume fraction of these phases critically influence the alloy’s mechanical response under elevated-temperature loading conditions, determining the balance between strength, ductility, and creep resistance [5, 6].

Recent advances in additive manufacturing (AM) have revolutionized the fabrication of titanium components, enabling near-net-shape production with complex geometries, reduced material waste, and tailored microstructures [7]. Among the AM techniques, electron beam powder bed fusion (EB-PBF), also known as electron beam melting (EBM), has emerged as a particularly advantageous process for titanium alloys [7, 8]. The high build temperature and vacuum environment inherent to EB-PBF mitigate residual stresses and oxidation while imposing unique thermal gradients that significantly alter solid-state transformations and phase evolution relative to conventional processing [8, 9]. The resulting microstructure typically comprises a fine  $\alpha + \beta$  lamellar morphology with variations in colony size and  $\alpha$ -lath thickness driven by the localized thermal history during layerwise solidification [3, 7, 9].

As additively manufactured titanium components are increasingly employed in thermally demanding service environments, it becomes essential to establish a comprehensive understanding of their high-temperature deformation behavior and the associated microstructural evolution. While extensive studies have examined the hot-working response of conventionally

processed Ti-6242 [5, 6], systematic investigations into the temperature-dependent compressive behavior of EB-PBF-produced Ti-6242 remain scarce [10]. In particular, the interplay between thermally induced softening, dislocation recovery, and  $\alpha/\beta$  morphological transformation under compressive loading has not been thoroughly quantified.



The present study addresses this knowledge gap by examining the compressive deformation behavior of EB-PBF Ti-6242 over the temperature range of 600–1000 °C. The work focuses on correlating temperature-dependent flow stress and strain-hardening characteristics with microstructural changes observed through optical and scanning electron microscopy. The findings provide new insights into the active deformation mechanisms, including dynamic recovery, dislocation rearrangement, and  $\alpha/\beta$  coarsening, governing the high-temperature performance of EBM-produced near- $\alpha$  titanium alloys. Ultimately, these results offer a foundation for optimizing post-build thermomechanical treatments such as hot isostatic pressing (HIP), heat treatment, and hot forming to achieve tailored mechanical properties and microstructural stability in advanced titanium components.

## II. MATERIALS AND METHODS

Gas-atomized Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (Ti-6242) alloy powder with particle sizes ranging from 45 to 106  $\mu\text{m}$  and a median diameter of approximately 75  $\mu\text{m}$  ( $d_{10} = 48 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 69 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 86 \mu\text{m}$ ) was employed as the feedstock material. The powder exhibited a spherical morphology with a smooth surface finish, ensuring good flowability and uniform layer deposition during the additive manufacturing process.

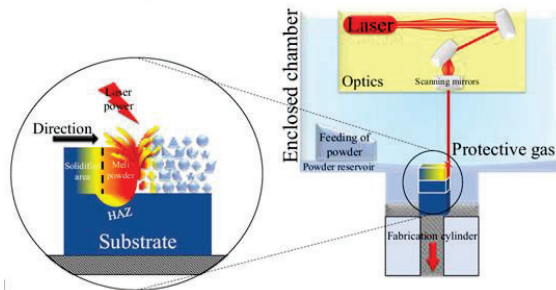
The samples were fabricated using an Arcam A2X electron beam melting (EBM) system under a high-vacuum environment. The accelerating voltage was maintained at 60 kV, and the layer thickness was fixed at 50  $\mu\text{m}$ . The software version 5.2.52 was used for process control. Prior to powder deposition, the stainless-steel start plate was preheated to 700 °C using the electron beam to minimize thermal gradients during the build. Throughout the build process, the powder-bed temperature was maintained above 600 °C to promote thermal stability and reduce residual stress accumulation.

All cylindrical specimens were built in a vertical orientation with the process parameters listed in Table 1, which include beam current, focus offset, line offset, and scan speed. These conditions were selected to ensure full densification and a stable melt pool throughout the EB-PBF build.

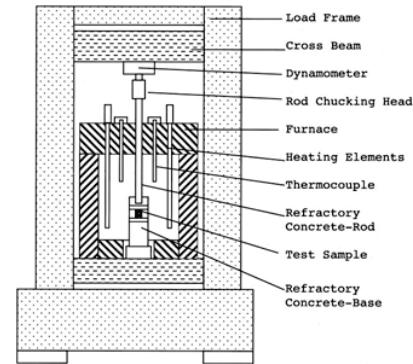
Table 1. EB-PBF process parameters used in this work.

Ref. Beam Current	Focus offset	Speed function	Layer thickness	Line Offset
6-10 mA	10 mA	Optimized	50 $\mu\text{m}$	200 $\mu\text{m}$

Cylindrical specimens were subjected to uniaxial hot compression tests in accordance with the ASTM E209 standard to investigate the temperature-dependent mechanical behavior of the as-built Ti-6242 alloy. Tests were conducted at 600, 700, 800, 900, and 1000 °C, corresponding to 100 °C intervals. The deformation was applied at a constant strain rate of 0.001  $\text{s}^{-1}$ , and each test continued until a true strain of 0.65 or until fracture occurred. Prior to deformation, specimens were held at the target temperature inside a split-type resistance furnace for 7 minutes to ensure thermal equilibrium, with a temperature control accuracy of  $\pm 5$  °C. Mica sheets were placed between the specimen and the anvils to minimize frictional effects and prevent interfacial sticking. The applied load was measured with a precision of 0.1 g, and the deformation data were recorded continuously to derive true stress–strain relationships and strain-hardening characteristics. The primary objective of these experiments was to evaluate the high-temperature compressive response, thermal stability, and flow softening mechanisms of the EB-PBF Ti-6242 alloy. These data serve as a foundation for correlating mechanical performance with microstructural evolution under thermomechanical loading.



**Figure 1.** Schematic representation of manufacturing method of electron beam melting (EBM)[6].



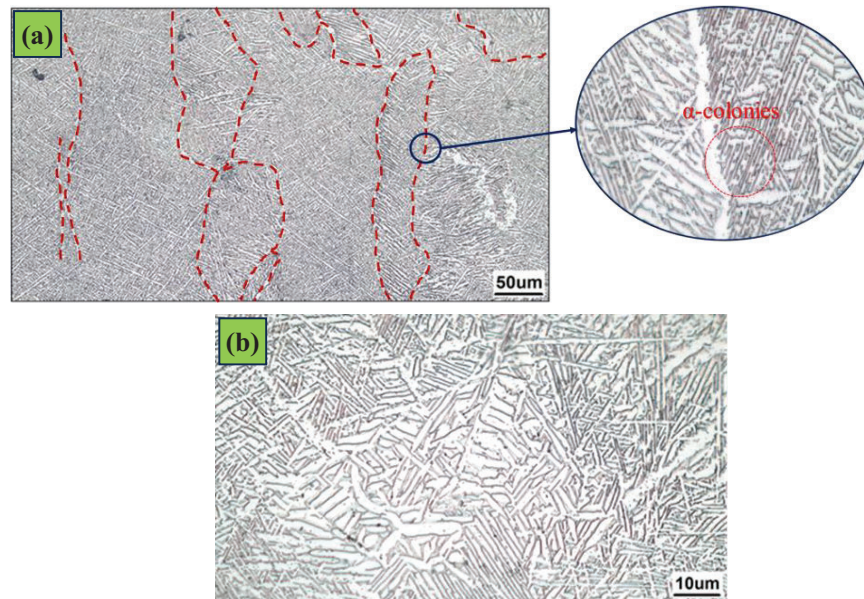
**Figure 2.** Schematic diagram for hot compression test apparatus[7].

Microstructural characterization of both the as-built and deformed specimens was performed using optical microscopy (OM) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, TESCAN) equipped with an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) detector to identify elemental partitioning between the  $\alpha$  and  $\beta$  phases. Selected samples were mechanically ground and polished using standard metallographic procedures, followed by etching in Kroll's reagent (2% HF, 6% HNO<sub>3</sub>, and 92% H<sub>2</sub>O) to reveal the  $\alpha + \beta$  microstructure. In addition, electron backscatter diffraction (EBSD) analysis was carried out on selected regions to determine phase distribution, misorientation angles, and the presence of sub-grain structures formed during hot deformation. The micrographs were analyzed to quantify  $\alpha$ -lath thickness,  $\beta$ -phase fraction, and morphological transitions as a function of temperature. These microstructural examinations provided the basis for correlating deformation mechanisms, such as dynamic recovery, phase coarsening, and recrystallization, with the observed high-temperature flow behavior of the alloy.

### III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION

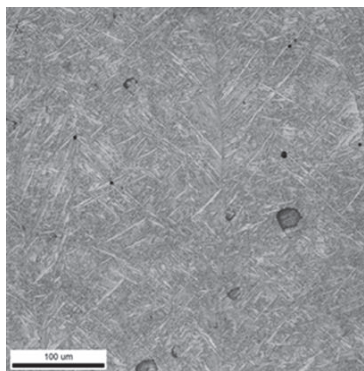
The optical micrograph of the as-built Ti-6242 alloy is presented in Figure 3a, illustrating the characteristic dual-phase morphology consisting of  $\alpha$  and  $\beta$  phases. The microstructure is predominantly composed of a lamellar  $\alpha$  phase embedded within a retained  $\beta$  matrix, forming a typical  $\alpha + \beta$  configuration. The boundaries of the prior- $\beta$  grains have been delineated and are highlighted by the red dashed lines in the figure. Within these prior- $\beta$  regions, distinct  $\alpha$ -colonies are observed, exhibiting parallel lath arrangements with a common crystallographic orientation. Such colony formation indicates a diffusion-controlled transformation of  $\beta$  to  $\alpha$  during the solid-state cooling that follows the EB-PBF process. The colony size and morphology suggest a relatively moderate thermal gradient and a slow cooling rate intrinsic to the elevated build temperature characteristic of the electron beam powder-bed fusion (EB-PBF) technique.

At higher magnification, as shown in Figure 3b, the  $\alpha$  phase within the prior- $\beta$  grains exhibits a basketweave morphology, characterized by interlaced  $\alpha$ -laths with multiple orientation variants obeying different Burgers Orientation Relationships (BORs) with the parent  $\beta$  phase. This morphology arises from the cyclic and moderately rapid cooling rates inherent to the EB-PBF process, which promote the simultaneous growth of several  $\alpha$  variants instead of a single colony-type transformation. The resultant fine and interwoven  $\alpha$  network suggests partial thermal stabilization during layer-by-layer melting and solidification, leading to moderate microtextural anisotropy. Such basketweave structures are known to impart improved strength–ductility synergy compared with coarser Widmanstätten arrangements due to the restricted slip continuity across variant interfaces. This microstructural arrangement is expected to influence the high-temperature compressive response, particularly through variant-dependent slip transmission and dynamic recovery/recrystallization behavior.



**Figure 3.** Optical micrographs of the as-built Ti-6242 alloy showing (a) the overall  $\alpha + \beta$  dual-phase morphology with delineated prior- $\beta$  grain boundaries (dashed red lines) and  $\alpha$ -colonies, and (b) a higher-magnification view revealing the basketweave  $\alpha$ -lath structure within prior- $\beta$  grains.

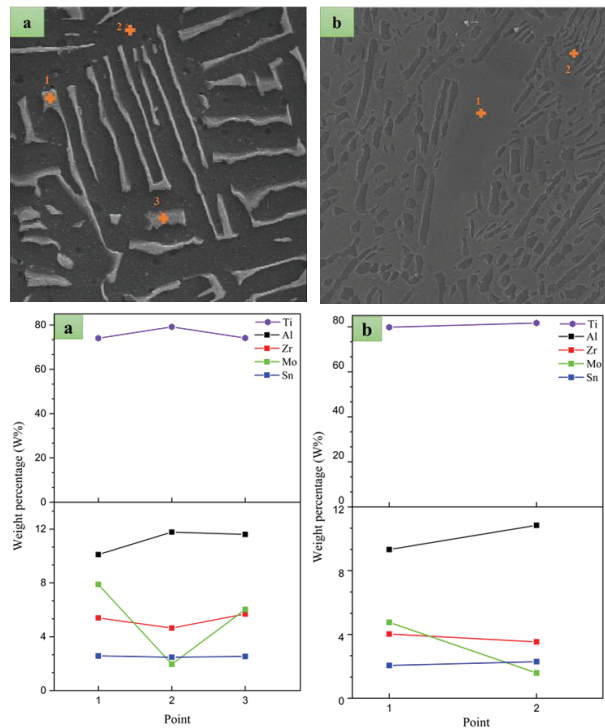
To further confirm the phase distribution and clarify the contrast observed in the optical image, the image quality (IQ) map obtained from electron backscatter diffraction (EBSD) analysis is presented in Figure 4. In this map, the dark regions correspond to  $\alpha$ -phase domains, whereas the bright regions denote  $\beta$ -phase areas. The fine, interleaved lamellae of  $\alpha$  and  $\beta$  phases reveal a basket-weave or Widmanstätten-type morphology, consistent with the transformation sequence expected for near- $\alpha$  titanium alloys processed under the high thermal environment of EB-PBF. This fine  $\alpha/\beta$  intergrowth contributes to the inherent strength of the as-built structure, though the colony boundaries may act as potential sites for strain localization during subsequent deformation.



**Figure 4.** Image quality map showing the presence of  $\alpha$ -phase (dark) and  $\beta$ -phase (bright) in as-built microstructure

To verify the presence and spatial distribution of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases identified in the optical micrographs, detailed scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analyses were performed at multiple points

across two distinct regions of the as-built Ti-6242 microstructure, as illustrated in Figure 5. The EDS point analyses provide quantitative information on the local elemental composition, allowing clear differentiation between  $\alpha$ - and  $\beta$ -stabilizing elements. The compositional data reveal distinct variations in the concentrations of alloying elements across the examined regions. In both regions, titanium (Ti) remains the principal constituent ( $\approx 80$  wt%), while notable fluctuations are observed in the content of alloying elements such as aluminum (Al), molybdenum (Mo), zirconium (Zr), and tin (Sn). The darker regions in the SEM micrographs exhibit comparatively lower Mo and higher Al contents, consistent with the  $\alpha$ -phase composition. Conversely, the brighter regions show enrichment in Mo and a slight depletion in Al, indicating the presence of the  $\beta$ -phase. These findings are in line with the thermodynamic roles of the alloying elements: Al acts as an  $\alpha$ -stabilizer by expanding the  $\alpha$ -phase field, whereas Mo and V (when present) are strong  $\beta$ -stabilizers that enhance the stability of the body-centered cubic ( $\beta$ ) phase.

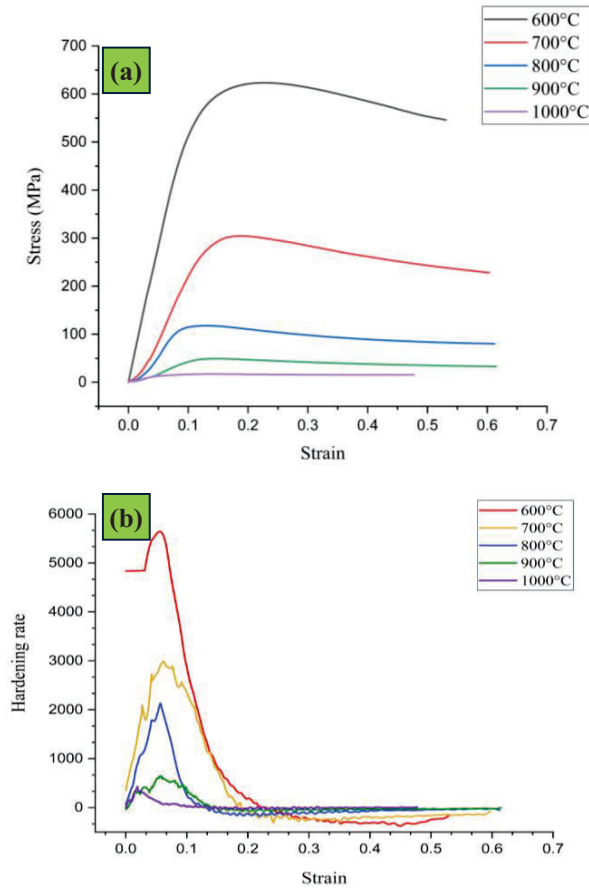


**Figure 5.** SEM micrographs and EDS point analyses from two representative regions of the as-built Ti-6242 alloy: (a) Region 1 and (b) Region 2. The accompanying plots illustrate the elemental weight percentage of Ti, Al, Zr, Mo, and Sn at the analyzed points. Dark regions correspond to  $\alpha$ -phase (Al-rich, Mo-poor), while bright regions represent  $\beta$ -phase (Mo-enriched)

The chemical trend observed across multiple measurement points (Figure 5a, b) clearly confirms the biphasic  $\alpha+\beta$  microstructure of the EBM-processed Ti-6242. The slight compositional heterogeneity is attributed to the local solidification conditions and temperature gradients intrinsic to the electron beam powder-bed fusion (EB-PBF) process. These gradients promote micro-segregation of  $\beta$ -stabilizing elements at the inter-lamellar boundaries and within the  $\beta$ -retained films, which subsequently influence the phase distribution and mechanical response under high-temperature loading.

The true stress–strain curves of the EB-PBF-produced Ti-6242 alloy, shown in Figure 6a, reveal a pronounced temperature dependence of the flow behavior between 600 °C and 1000 °C. At 600 °C, the alloy exhibits a sharp initial rise in flow stress followed by a distinct peak, reflecting strong strain hardening that is subsequently succeeded by flow softening and premature fracture. The maximum flow stress exceeds 600 MPa, signifying that at this temperature the  $\alpha$ -laths still effectively restrict dislocation motion and maintain the material's high strength. As the temperature increases to 700 °C and 800 °C, both the yield and peak stresses drop significantly, and the material shows noticeable flow softening, reflecting enhanced plasticity and the activation of thermally assisted deformation mechanisms. Beyond 900 °C, the curves progressively approach a steady-state flow regime, and at 1000 °C the alloy shows smooth, continuous flow with minimal hardening, characteristic of dynamic softening and stable viscoplastic deformation.

The corresponding strain-hardening rate ( $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$ ) curves in Figure 6b provide further insight into the underlying deformation mechanisms. At 600 °C, a steep initial hardening peak is observed, reflecting rapid dislocation accumulation within the  $\alpha$ -matrix. As deformation proceeds, the hardening rate declines due to partial dynamic recovery. Increasing the deformation temperature markedly suppresses this peak, leading to a lower and more stable hardening rate. This reduction arises from thermally activated processes such as dislocation annihilation, climb, and rearrangement, as well as from  $\beta$ -phase softening that facilitates easier slip transfer. Across all thermomechanical conditions, the hardening rate approaches zero or even negative values at large strains, confirming that the deformation process is predominantly governed by dynamic recovery and softening rather than by continued dislocation multiplication.

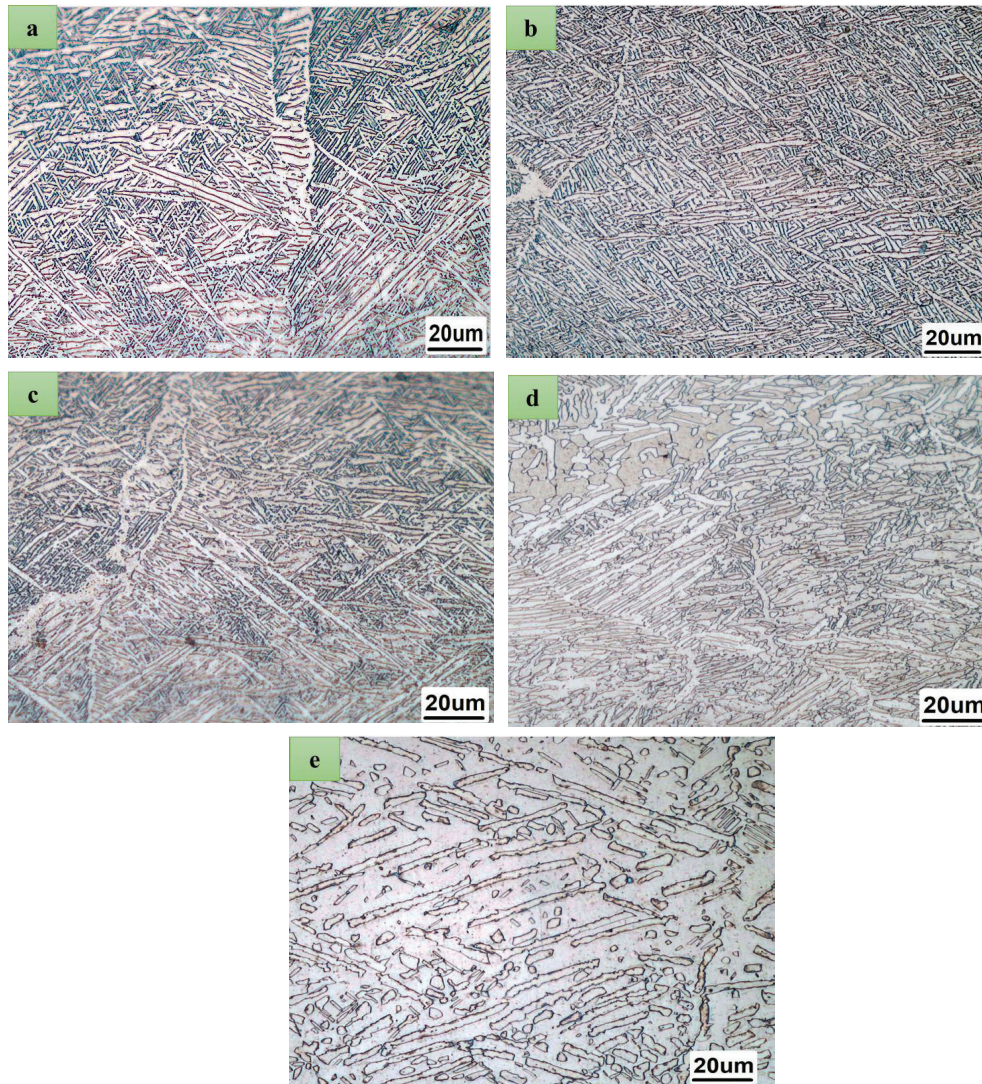


**Figure 6.** True stress–strain curves and corresponding hardening rate versus strain plots for the EBM-built Ti-6242 alloy compressed between 600 °C and 1000 °C

Optical micrographs of the compressed specimens, presented in Figure 7, show clear temperature-dependent morphological evolution. At 600 °C (Figure 7a), the microstructure retains a fine lamellar  $\alpha + \beta$  morphology typical of near- $\alpha$  titanium alloys. The  $\alpha$ -laths are thin and well-defined, and the  $\beta$ -phase fraction is minimal, consistent with the high flow stress and strong work-hardening response observed at this temperature. At 700 °C (Figure 7b), the  $\alpha$ -laths begin to coarsen, and the  $\beta$ -phase becomes more discernible along colony and inter-lamellar boundaries. The onset of dynamic recovery is evident from the partial blurring of  $\alpha/\beta$  interfaces. By 800 °C (Figure 7c), the lamellar structure shows further coarsening and partial spheroidization, accompanied by a noticeable reduction in flow stress. This suggests an increased contribution of thermally activated slip and recovery within both phases. At 900 °C (Figure 7d), extensive  $\alpha$ -lath coalescence and the appearance of large  $\beta$ -rich regions mark a transitional regime between lamellar and equiaxed morphologies. The weakening of  $\alpha$ -boundary constraints allows dislocations to move more freely, explaining the steady-state flow behavior in the stress–strain curve. Finally, at 1000 °C (Figure 7e), the microstructure transforms toward an almost equiaxed configuration, dominated by a coarse

$\alpha/\beta$  mixture. Such morphology supports easy dislocation glide and dynamic recovery, producing the lowest flow stress and virtually no strain hardening.

The combined microstructural and mechanical results establish a direct relationship between deformation temperature, microstructural evolution, and flow behavior. At lower temperatures, the dense, fine  $\alpha$ -lamellae and limited  $\beta$ -phase fraction impede dislocation mobility, leading to strong work hardening. With increasing temperature, coarsening of  $\alpha$ -laths and expansion of the  $\beta$ -phase facilitate dislocation recovery and rearrangement, resulting in progressive flow softening. At the highest temperatures, the near-equiaxed  $\alpha+\beta$  structure promotes uniform deformation and stable flow at reduced stress levels. Thus, the high-temperature compressive response of EBM-built Ti-6242 is governed by a competition between dislocation accumulation, recovery, and temperature-induced morphological transitions within the  $\alpha/\beta$  network.



**Figure 7.** Optical micrographs of the Ti-6242 alloy deformed at (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C, and (e) 1000 °C, showing temperature-dependent coarsening and transformation of  $\alpha/\beta$  morphologies

The compressive deformation behavior of the EB-PBF-produced Ti-6242 alloy in the temperature range of 600–1000 °C demonstrates a strong interdependence between microstructural evolution and mechanical response. As the deformation temperature increases, both yield and peak stresses decline markedly, reflecting enhanced plasticity and a transition from dislocation accumulation–controlled hardening at low temperatures to thermally activated recovery and softening at elevated



temperatures. The fine basketweave  $\alpha$ -laths and limited  $\beta$ -phase fraction at 600 °C contribute to high flow stress and pronounced strain hardening, while coarsening of  $\alpha$ -laths and growth of the  $\beta$ -phase at 700–900 °C progressively reduce work-hardening capacity. At 1000 °C, the alloy exhibits a nearly steady-state flow response governed by dynamic recovery and partial recrystallization within a coarsened, near-equiaxed  $\alpha/\beta$  microstructure. These microstructural transitions, driven by diffusion-assisted variant coalescence and dislocation rearrangement, underpin the observed thermal softening behavior. Overall, the findings establish that the high-temperature compressive response of EBM-built Ti-6242 is dominated by the interplay between  $\alpha/\beta$  morphology and temperature-activated dislocation kinetics, providing a mechanistic foundation for optimizing post-build heat treatments and thermomechanical schedules to tailor microstructure and enhance high-temperature performance.

## REFERENCES

- [1] J. Mantione, M. Garcia-Avila, M. Arnold, D. Bryan, and J. Foltz, "Properties of Novel High Temperature Titanium Alloys for Aerospace Applications," *MATEC Web Conf.*, vol. 321, p. 04006, 2020, doi: 10.1051/mateconf/202032104006.
- [2] A. Gomez-Gallegos, P. Mandal, D. Gonzalez, N. Zuelli, and P. Blackwell, "Studies on titanium alloys for aerospace application," *Defect Diffus. Forum*, vol. 385 DDF, no. July, pp. 419–423, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.385.419.
- [3] Z. Zhu, F. L. Ng, H. L. Seet, and S. M. L. Nai, "Tailoring the microstructure and mechanical property of laser powder bed fusion fabricated Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo via heat treatment," *J. Alloys Compd.*, vol. 895, p. 162648, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162648.
- [4] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, and M. L. Antti, "Study of alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 48, no. 1, 2013, doi: 10.1088/1757-899X/48/1/012002.
- [5] I. Weiss and S. L. Semiatin, "Thermomechanical processing of alpha titanium alloys—an overview," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 263, no. 2, pp. 243–256, 1999.
- [6] M. Roshani, H. R. Abedi, and A. Saboori, "Comparing the Cold, Warm, and Hot Deformation Flow Behavior of Selective Laser-Melted and Electron-Beam-Melted Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo Alloy," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 26, no. 2, Jan. 2024, doi: 10.1002/adem.202301046.
- [7] H. K. Rafi, N. V. Karthik, H. Gong, T. L. Starr, and B. E. Stucker, "Microstructures and mechanical properties of Ti6Al4V parts fabricated by selective laser melting and electron beam melting," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 22, no. 12, pp. 3872–3883, 2013, doi: 10.1007/s11665-013-0658-0.
- [8] L. C. Zhang, Y. Liu, S. Li, and Y. Hao, "Additive Manufacturing of Titanium Alloys by Electron Beam Melting: A Review," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, no. 5, pp. 1–16, 2018, doi: 10.1002/adem.201700842.
- [9] N. Hrabec and T. Quinn, "Effects of processing on microstructure and mechanical properties of a titanium alloy (Ti-6Al-4V) fabricated using electron beam melting (EBM), part 1: Distance from build plate and part size," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 573, pp. 264–270, 2013, doi: 10.1016/j.msea.2013.02.064.
- [10] H. Galarraga, R. J. Warren, D. A. Lados, R. R. Dehoff, M. M. Kirka, and P. Nandwana, "Effects of heat treatments on microstructure and properties of Ti-6Al-4V ELI alloy fabricated by electron beam melting (EBM)," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 685, pp. 417–428, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.01.019.

## تعیین محدوده دمای همگن‌سازی برای یک سوپرآلیاژ پایه کبالت نسل جدید با تلفیق آنالیز حرارتی و شبیه‌سازی ترمودینامیکی

امیر طالبی<sup>۱</sup>، فاطمه نجفی<sup>۲</sup>، معصومه سیف‌اللهی<sup>۳</sup>، مریم مرکباتی<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت  
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت  
۳- دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت  
۴- دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت  
m\_seifollahi@mut.ac.ir

### چکیده

سوپرآلیاژهای پایه کبالت نسل جدید به منظور دستیابی به خواص دما بالای بهتر نسبت به سوپرآلیاژهای پایه نیکل و بر پایه استحکام بخشی با استفاده از رسوبات  $\gamma'$  با ساختار  $L1_2$ ، طراحی شده‌اند. در پژوهش حاضر سوپرآلیاژ پایه کبالت نسل جدید، با ترکیب شیمیایی  $Co-31Ni-10Al-10Cr-6W-2Ti-1Ta-0.08C-0.08B$  در کوره VIM ریخته‌گری شد، سپس جهت تصفیه و حذف گازهای مضر O، N، H در کوره ESR ذوب مجدد گردید. با توجه به نتایج حاصل از DSC محدوده‌ی مناسب برای همگن‌سازی، ۱۱۲۰ تا ۱۲۰۰ تعیین شد. با استفاده از نرم افزار JmatPro رفتار ترمودینامیکی آلیاژ در این محدوده بررسی گردید. سپس به منظور اطمینان از عدم تشکیل ذوب موضعی، دو نمونه در دمای ۱۱۸۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت، همگن‌سازی شدند. بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، به میزان بیش از ۳ درصد ذوب موضعی و در دمای ۱۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به میزان نزدیک به صفر درصد ذوب موضعی رخ می‌دهد. لذا دمای مناسب همگن‌سازی، ۱۱۲۰ تا ۱۱۸۰ خواهد بود.

کلمات کلیدی: سوپرآلیاژ پایه کبالت نسل جدید، ذوب در VIM، ذوب در ESR، ذوب موضعی

### ۱-مقدمه

سوپرآلیاژها به دلیل حفظ خواص مکانیکی و حرارتی در دماهای بالا، از دهه ۱۹۳۰ در صنایع هوافضا، انرژی و پزشکی توسعه یافته‌اند و عمدتاً در موتورهای جت و توربین‌های گازی استفاده می‌شوند. این آلیاژها بر پایه نیکل، کبالت یا آهن-نیکل تولید می‌شوند و بسته به روش ساخت، ریختگی، کار شده یا متالورژی پودر هستند. سوپرآلیاژهای پایه نیکل با رسوبات  $\gamma'$  و ساختار  $L1_2$  استحکام بالایی دما را فراهم می‌کنند، در حالی که نسل جدید سوپرآلیاژهای پایه کبالت با فاز  $\gamma'$  کشف‌شده در سیستم  $Co-Al-W$  دارای ریزساختار  $\gamma/\gamma'$ ، دمای ذوب بالاتر و مقاومت بهتر در برابر خوردگی و اکسیداسیون هستند و می‌توانند جایگزین مناسبی برای سوپرآلیاژهای پایه نیکل در کاربردهای دما بالا باشند [۱،۲].

سوپرآلیاژهای پایه کبالت، به دلیل دمای ذوب بالاتر کبالت، پایداری حرارتی بیشتری نسبت به آلیاژهای پایه نیکل ایجاد می‌کنند. فاز  $\gamma'$  در سیستم  $Co-Ti$  پایدار است اما در دماهای بالاتر از ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد ناپایدار می‌شود؛ با این حال افزودن عناصر آلیاژی مانند  $Al$  و  $W$  می‌تواند دمای پایداری آن را افزایش دهد. علاوه بر این، حضور عناصری نظیر  $Ti$ ،  $Ta$ ،  $Nb$  و  $W$  نیز در بهبود پایداری فاز  $\gamma'$  و ارتقای خواص دمای بالای این سوپرآلیاژها نقش مؤثری دارد. کشف سیستم  $Co-Al-W$  با ریزساختار دوگانه  $\gamma/\gamma'$  شامل رسوبات  $\gamma'-(Al,W)Co_3$ ، استحکام بالا، مقاومت به اکسیداسیون و خزش بهبود یافته را فراهم کرد. رسوبات  $\gamma'$  نقش کلیدی در استحکام دارند و با ایجاد مرزهای ضد فازی (APB) حرکت نابجایی‌ها را محدود می‌کنند. این فاز تا  $900^\circ C$  پایدار است و دمای انحلال حدود  $990^\circ C$  است، که افزودن عناصر  $Ti$ ،  $Ta$ ،  $Nb$  و  $V$  می‌تواند

پایداری و استحکام آن را افزایش دهد. در سوپرآلیاژهای پایه کبالت، ترکیب شیمیایی و عملیات حرارتی (همگن‌سازی و پیرسازی) تعیین‌کننده اندازه، شکل و کسر حجمی  $\gamma'$  و در نتیجه خواص مکانیکی و خزشی هستند. افزودن B و Zr استحکام مرزدهانه‌ای را افزایش می‌دهد، در حالی که جایگزینی W با Mo و Ta چگالی را کاهش و عملکرد مکانیکی را بهبود می‌بخشد. همگن‌سازی در سوپرآلیاژهای پایه کبالت نسل جدید بدلیل جلوگیری از تشکیل فازهای بین فلزی ترد و بهبود خواص مکانیکی، حیاتی است. این فرایند با کنترل جدایش شدید عناصر دیرگداز مانند W و Ta از ایجاد نواحی ضعیف در حین انجماد و عملیات حرارتی جلوگیری میکند. با توجه به جدایش شدید و احتمال تشکیل فازهای مذاب حین همگن‌سازی در دماهای بالا، باید این موضوع مورد تحقیق قرار گیرد.

به طور کلی، سوپرآلیاژهای پایه کبالت نسل جدید با ریزساختار پایدار  $\gamma/\gamma'$  و ترکیب آلیاژی مناسب، شامل عناصر Al، W، Ta و Ti، استحکام در دمای بالا، مقاومت خزش و اکسیداسیون خوب و قابلیت استفاده در دماهای بالاتر را فراهم می‌کنند، هرچند چگالی و داکتیلیته پایین هنوز از محدودیت‌های آنهاست [۳-۷].

در پژوهش حاضر آلیاژ پایه کبالت نسل جدید ابتدا با ترکیب شیمیایی Co-31Ni-10Al-10Cr-6W-2Ti-1Ta-0.08C-0.08B در کوره VIM ریخته‌گری شد، سپس جهت تصفیه در کوره ESR ذوب مجدد گردید. در نهایت جهت بررسی محدوده دمای همگن‌سازی، ابتدا از طریق نرم افزار JmatPro، دمای تشکیل ذوب موضعی پیش‌بینی شده و سپس با آزمایش DSC صحت گذاری شد. در نهایت اولین آزمایش‌های تجربی و بررسی ریزساختاری مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت.

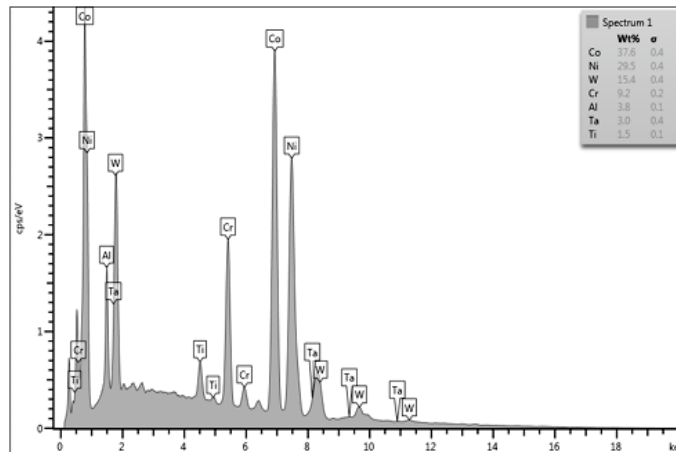
## ۲- روش پژوهش

به منظور تولید شمش اولیه‌ی سوپرآلیاژ پلی کریستال پایه کبالت نسل جدید ابتدا با ترکیب شیمیایی Co-31Ni-10Al-10Cr-6W-2Ti-1Ta-0.08C-0.08B، از کوره VIM با ظرفیت ۱۰ Kg استفاده شد. مشخصات کوره VIM و شرایط ذوب و ریخته‌گری ذوب اولیه و ذوب مجدد عبارتند از خلا اولیه  $10^{-2} \text{ mlbar}$ ، خلا فرایند  $10^{-4} \text{ mlbar}$ ، توان کوره ۴۵KW و جنس بوته ذوب عبارتند از آلومینایی (85%AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 15% MgO) با پوشش زیرکونیایی و نیز قالب فولادی می باشد. جهت ذوب مجدد از کوره ESR با ظرفیت ۱۰Kg استفاده شد، توان کوره ۲۲ ولت و جریان ۱۷۰۰ آمپر با آنالیز سرباره 30% CaF<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 70% می‌باشد. جدول ۱ ترکیب شیمیایی اندازه گیری شده به روش EDS<sup>1</sup> از آلیاژ فوق را نشان می دهد.

جدول ۱- نتیجه آنالیز ترکیب شیمیایی آلیاژ به روش EDS پس از انجام فرآیند ESR به همراه ترکیب شیمیایی انتخاب شده برای آلیاژ (برحسب درصد وزنی).

عناصر	Co	Ni	Cr	W	Al	Ti	Ta	B	C
ترکیب آلیاژ ریختگی	۳۷/۶	۲۹/۵	۲/۹	۱۵/۴	۳/۸	۱/۵	۳/۰	-	-
ترکیب اسمی	۳۷/۰۴	۲۸/۷۰	۸/۲۰	۱۷/۴۰	۴/۲۶	۱/۵۱	۲/۸۵	۰/۰۲	۰/۰۱

<sup>1</sup> Energy Dispersive Spectroscopy



شکل ۱- اطلاعات بدست آمده از آنالیز طیف سنجی انرژی افتراقی (EDS) پس از فرآیند ESR.

عملیات حرارتی در دماهای ۱۲۰۰ و ۱۱۸۰ به مدت زمان ۴ ساعت در کوره های باکسی از نوع Azar 1500 انجام شد و سپس نمونه ها جهت بررسی دقیق ذوب موضعی در آب کوئنچ شدند. جهت بررسی ریزساختار نمونه ها از میکروسکوپ نوری مدل NEOPHOT32 ساخت شرکت CARLZEISSJENA استفاده گردید. سطح نمونه ها پس از آماده سازی استاندارد متالوگرافی (سنباده زنی و پولیش) توسط محلول اچ رنگی با ترکیب،  $\text{HNO}_3 (50 \text{ ml}) + \text{HCL} (50 \text{ ml})$  اچ شدند. به منظور تعیین درصد حجمی فازها از نرم افزار آنالیز تصویری با بزرگنمایی یکسان استفاده گردید. جهت تعیین آنالیز شیمیایی از دستگاه SEM مجهز به EDS استفاده گردید. جهت مقایسه داده های عملی با داده های شبیه سازی از نرم افزار JmatPro ورژن ۲۰۲۴ استفاده گردید.

جهت بررسی رفتار سرمایش و گرمایش آلیاژ مورد بررسی از آنالیز DSC تا دمای  $1370^\circ\text{C}$  با نرخ گرمایش  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  و نرخ سرمایش  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  توسط دستگاه آنالیز DSC مدل TA Instruments Trios V5.8.1.14 استفاده گردید.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- ریزساختار آلیاژ ریختگی پس از انجام ذوب مجدد ESR

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ نوری از نمونه ریختگی بعد از فرآیند VIM+ESR را نشان می دهد. دندریتهای تشکیل شده حین انجماد به خوبی در این تصویر دیده می شوند. کسر سطحی مناطق بین دندریتهی معادل ۳۵ درصد اندازه گیری شد. در این تصویر مناطق روشن دندریتهای و مناطق تیره رنگ نواحی بین دندریتهی را نمایش می دهد. با توجه به انجماد پلی کریستالی و غیر جهت دار دندریتهای اولیه و ثانویه به صورت نامنظم در این تصویر مشاهده می شوند. فاصله ی بازوهای دندریتهی اولیه و ثانویه  $(PDAS^2)$  و  $(SDAS^3)$  به ترتیب  $16 \pm 95$  و  $4 \pm 26$  میکرومتر اندازه گیری شد.

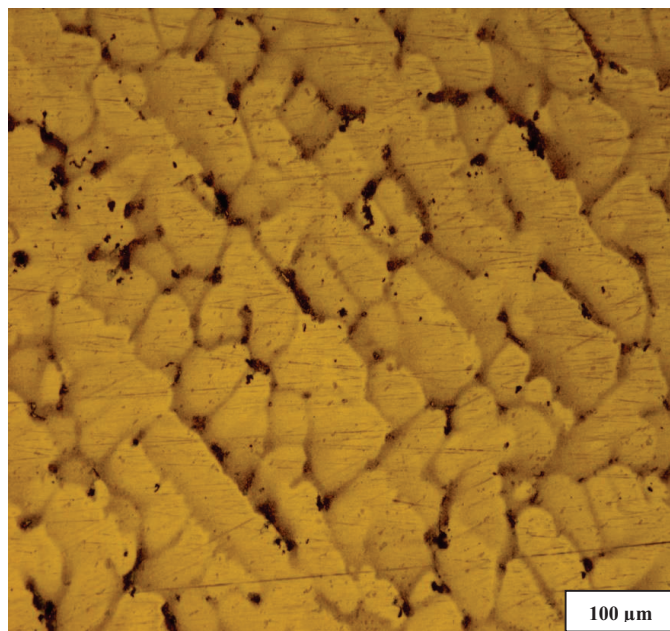
مطابق مطالعات انجام شده، مناطق تیره تر که غنی از عناصر Ti و Al هستند می توانند فازهای  $\gamma$ ،  $\gamma'$  و  $\beta$  در برداشته باشد [۸،۹]. علاوه بر آن نیز مناطق روشن تر که غنی از عناصر W و Ta است که بیشتر از فاز  $\gamma$  تشکیل شده است. بر اساس آنالیز حرارتی انجام شده در دیگر مطالعات محدوده انجمادی برای آلیاژهای Co-Al-W کمتر از  $30^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد بوده و میزان آن برای این سیستم آلیاژی با چهار عنصر تا حدود  $50^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد می رسد که با استفاده از عناصر بیشتر نیز این

<sup>2</sup> Primary Dendrite Arm Spacing

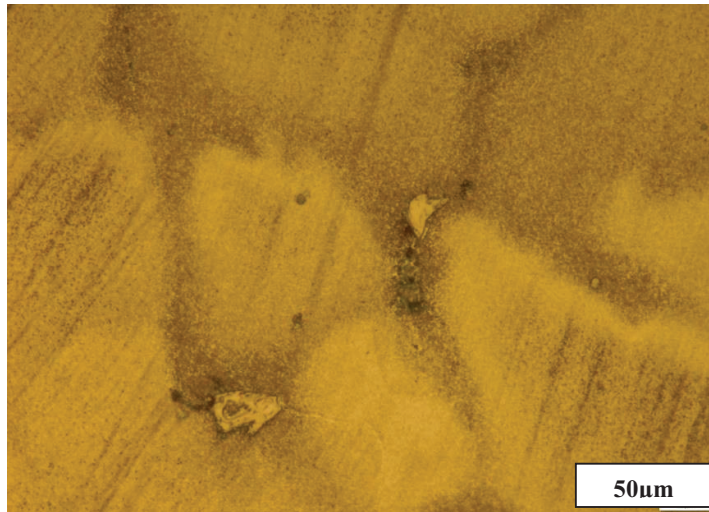
<sup>3</sup> Secondary Dendrite Arm Spacing

محدوده دمایی می‌تواند افزایش پیدا کند. با توجه به استفاده از عناصر آلیاژی متنوع در این سیستم آلیاژی (۹ عنصر) محدوده دمایی این آلیاژ بالاتر از میزان یاد شده برای سیستمهای آلیاژی چهار عنصری است [۱۰]. ثانی و همکاران [۴] در مطالعه ای که در سال ۲۰۱۹ میلادی انجام داده است، با سیستم آلیاژی شش عنصری Co-Ni-Al-W-Ti-C-B محدوده انجمادی حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد را گزارش نموده است. لازم به ذکر است با توجه به آنکه این سوپر آلیاژهای نسل جدید به سوپر آلیاژهای  $\gamma/\gamma'$  مشهور هستند، استحاله‌های فازی حین انجماد تشکیل می‌شود. این در حالی است که استحاله پریکتیک فرآیند نفوذ در هر دو فاز مذاب و جامد صورت می‌پذیرد. با توجه به آنکه ضریب نفوذ در مذاب از ضریب نفوذ در حالت جامد در استحاله پریکتیک بسیار بیشتر است ( $D_s \gg D_D$ ) و در استحاله یوتکتیک تنها ضریب نفوذ مذاب در نظر گرفته می‌شود و بنابراین استحاله یوتکتیک در مراحل پایانی انجماد ایجاد خواهد شد.

فازهایی که امکان به انجام رسیدن آنها وجود دارد به ترتیب شامل ۱. استحاله‌های منظم ( $\gamma + \gamma' \rightarrow \gamma$ )، ۲. پریکتیک (L  $\rightarrow \gamma + \gamma'$ )، ۳. یوتکتیک ( $L \rightarrow \gamma + \gamma'$ ) نام دارند. استحاله منظم شدن به طور کامل از طریق نفوذ در حالت جامد انجام می‌شود دندریتها که حاصل انجماد غیرتعادلی هستند، ریزساختار آلیاژ را تشکیل داده‌اند. همچنین با توجه به شکل ۲\_ب رسوبات سفید رنگ میان بازوهای دندریتی مشاهده می‌شوند. با توجه به وجود عناصر کاربیدساز از جمله تیتانیوم، تانتالیم، کروم و کربن در ترکیب شیمیایی می‌توان بیان نمود که این رسوبات میتوانند از نوع کاربید باشند. این فازها اندازه‌های بیش از ۳ میکرومتر در کوچکترین اندازه خود بوده و حدود ۴ درصد کسر حجمی آلیاژ را به خود اختصاص داده است. همچنین مطالعه انجام شده توسط هووانگ ژو و همکاران [۱۱] تشکیل کاربیدهای MC در زمینه سوپرآلیاژهای ریختگی تصدیق میکنند. به علاوه در مطالعه‌های دیگر که توسط کوستال و همکاران [۱۲] با ترکیب شیمیایی نزدیک به مطالعه حاضر انجام گرفته است، علاوه بر فازهای نام‌برده شده در ریزساختار ریخته‌گری کاربیدهای MC،  $M_6C$  و فاز  $\mu$  و فاز لاوه مشاهده کردند.



(الف)

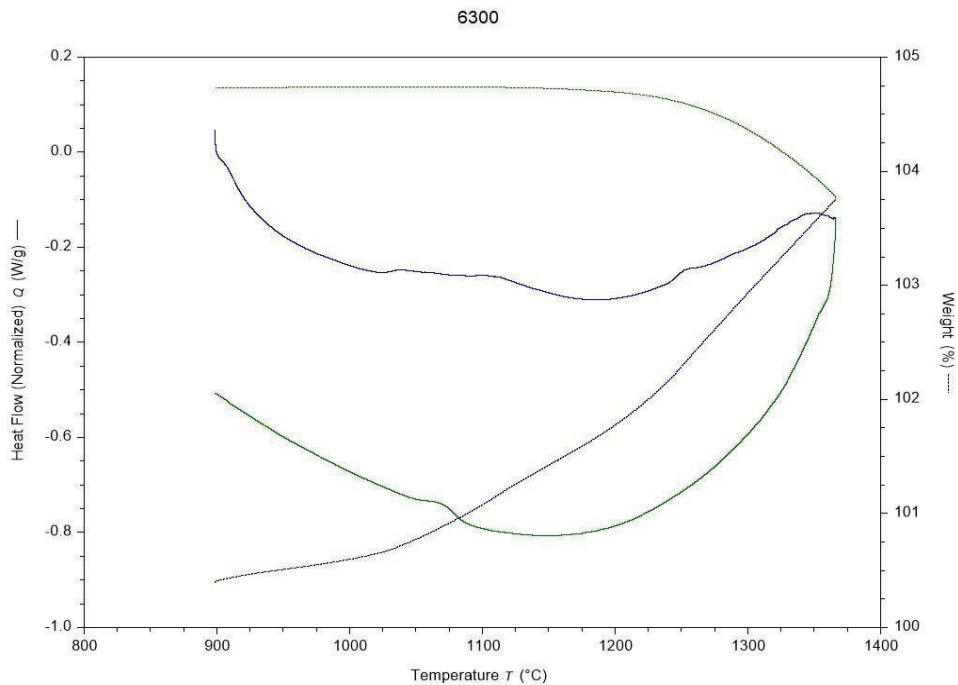


(ب)

شکل ۲. تصویر میکروسکوپ نوری از نمونه ریختگی بعد از فرآیند ESR در دو بزرگنمایی مختلف.

### ۳-۲- بررسی نتایج آنالیز DSC

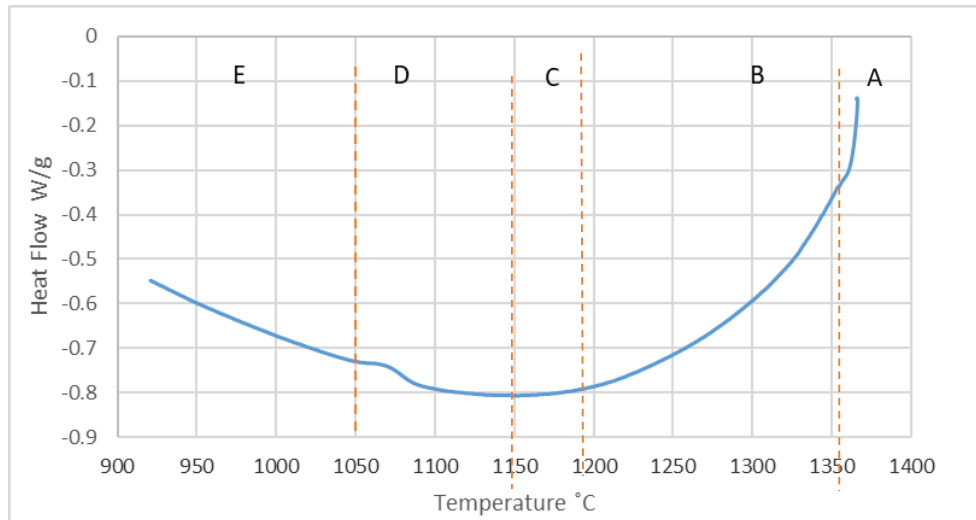
جهت بررسی رفتار آلیاژ در حین گرمایش و سرمایش از دمای ۹۰۰ الی ۱۳۷۰ درجه سانتی گراد از آنالیز DSC استفاده گردید و نتایج آن در شکل ۳ ارائه شده است.



شکل ۳- منحنی DSC سوپرآلیاژ پایه کبالت نسل جدید، منحنی آبی نمودار گرمایش با نرخ گرمایش 10 °C/min و منحنی سبز نمودار سرمایش با نرخ سرمایش 10 °C/min.

به منظور بررسی دقیق‌تر منجی سرمایش و گرمایش بصورت جداگانه، در شکل‌های ۴ و ۵ ترسیم شده و به مناطق مختلفی تقسیم بندی شدند. در ادامه این مناطق مورد بررسی و تحلیل قرار میگیرند.

### ۳-۲-۱- بررسی منجی سرمایش DSC



شکل ۴- منجی DSC با نرخ سرمایش 10°C/min تا دمای 900°C.

ناحیه A: محدوده دمایی ۱۳۷۰-۱۳۵۲، آلیاژ کاملاً مذاب است و این شیب نشانگر خنک شدن مذاب و از دست دادن گرما و به علت ظرفیت گرمایی ویژه Cp است.

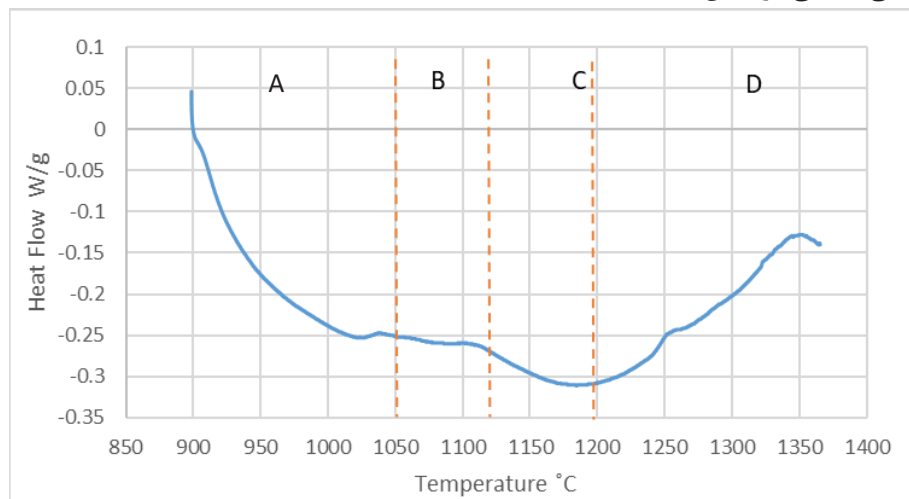
ناحیه B: محدوده دمایی ۱۳۵۲-۱۲۰۰، این ناحیه خمیری ما است که یک پیک گرمازا است. (قابل توجه است که پیک گرمازا باید به سمت بالا باشد اما در اینجا سمت پایین است زیرا دستگاه نسبت به حالت گرمایش کالیبره شده است. مهم ماهیت گرمازا بودن است.) بنابراین این قله، ناحیه انجماد آلیاژ است. نقطه ای که در این پیک شروع به جدا شدن از خط پایه میکند نقطه (1352.45, -0.347) است. بنابراین دمای لیکوییدوس حدود ۱۳۵۲ درجه سانتی‌گراد است. بنابراین اولین جوانه های فاز جامد در این دما شروع به تشکیل شدن در مذاب می‌کند. در واقع فاز زمینه  $\gamma$  در حال تشکیل شدن است. نقطه ای که پیک به خط پایه برمی‌گردد، نقطه ۱۲۰۰ می‌باشد بنابراین دمای سالییدوس ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است. در این دما آخرین مذاب هم منجمد می‌شود. قابل ذکر است که در اینجا بدلیل اینکه اتم‌ها از حالت بی‌نظم و پراثری به حالت منظم و کم انرژی شبکه کریستالی جامد در می‌آیند انرژی خود را بصورت گرما آزاد میکنند و میتواند استدلالی برای گرمازا بودن باشد.

ناحیه C: محدوده دمایی ۱۲۰۰-۱۱۵۰، بعد از اتمام پیک انجماد، منجی حالت نزولی ملایم پیش می‌گیرد. ممکن است این پیک مربوط به ظرفیت گرمایی ویژه فاز جامد باشد. همچنین ممکن است واکنش‌های یوتکتیک و پرتکتیک بین فاز اولیه و مایع باقیمانده رخ دهد و تشکیل مناطق غنی از Al/Ni یا غنی از W/Ta، را داشته باشیم. یا رسوباتی مانند Laves یا  $\mu$ -phase در هنگام سرد شدن از مایع باقیمانده یا از حل مجدد فازهای ناپایدار تشکیل شود [۱۳، ۱۴].

ناحیه D: محدوده دمایی ۱۰۵۰-۱۱۵۰، پیک قابل مشاهده در این ناحیه، مربوط به واکنش در فاز جامد است. همینطور که آلیاژ خنک می‌شود، حلالیت برخی عناصر در زمینه کم تر می‌شود و سبب می‌شود که فازهای جدیدی (Precipitate) رسوب کنند. بنابراین میتوان گفت که این پیک مربوط به رسوب فازهای بین فلزی استحکام بخش  $\gamma'$  (در دماهای بالاتر هسته زایی و در دماهای پایین تر رشد) باشد. همچنین میتواند مربوط به رسوب کاربیدهای  $M_{23}C_6$  و MC یا بوریدهای مرزانه‌ای باشد. این واکنش‌ها خواص مکانیکی در دمای سرویس و سختی را تعیین می‌کنند و همین پیک‌ها مسیر aging/solution treatment را نشان می‌دهند [۱۵].

ناحیه E: دمای کمتر از ۱۰۵۰، منحنی به حالت خنک شدن عادی برگشته است.

### ۲-۲-۳- بررسی منحنی گرمایش DSC



شکل ۵- منحنی DSC با نرخ گرمایش 10°C/min تا دمای 1370°C.

ناحیه A: شروع گرمایش و ناحیه پایدار (از ۹۰۰ تا حدود ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد) منحنی از به مقدار مثبت شروع شده و با به شیب ملایم به سمت پایین می‌رود. اینجا آلیاژ کاملاً در فاز جامد قرار دارد. در حدود دمای ۱۰۳۰ درجه سانتی‌گراد یک پیک کوچک مشاهده می‌شود (گرماگیر ضعیف) که میتواند به علت انحلال کاربیدهای مرزانه‌ای باشد. در بسیاری از سوپرآلیاژها، کاربیدهای  $MC\_M_{23}C_6$  (که M می‌تواند کروم، مولیبدن و... باشد)، به صورت ذرات مجزا در مرزانه‌ها رسوب می‌کنند. این کاربیدها معمولاً پایداری حرارتی کمتری نسبت به بقیه فازها دارند و در دماهای پایین‌تری شروع به حل شدن می‌کنند. این پیک ریز می‌تواند نشان‌دهنده شروع انحلال همین کاربیدهای مرزانه‌ای باشد. بوریدهای مرزانه‌ای مانند  $M_3B_2$  یا  $M_2B$  نیز میتوانند در این محدوده انحلال یابند. همچنین ممکن است شامل بازآرایی‌های اولیه  $\gamma'$  کوچک یا تغییر نظم در ماتریس  $\gamma$  باشد.

ناحیه B: رویداد گرماگیر (Endothermic) دره کوچک (حدود ۱۰۵۰ تا ۱۱۲۵ درجه سانتی‌گراد) یک فرورفتگی (Endothermic Valley) نسبتاً پهن در منحنی داریم. (در منحنی سرمایه‌ش، در همین محدوده‌ی دمایی یک پیک گرمازا (رسوب‌گذاری) داشتیم. این دقیقاً برعکس همان پدیده است. در اینجا انحلال (Dissolution) همان فازهایی دیده می‌شود که

موقع سرد شدن رسوب کرده بودند. با افزایش دما، حلالیت زمینه زیاده‌تر می‌شود و این فازهای ثانویه (مثل کاربیدها یا فاز  $\gamma'$ ) شروع به حل شدن در زمینه می‌کنند. شکستن پیوندهای این فازها و حل شدن اتم‌ها در شبکه، نیاز به انرژی دانه و برای همین واکنش گرماگیر هست.

ناحیه C: دومین رویداد گرماگیر دره بزرگتر (حدود ۱۱۲۵ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) یک دره گرماگیر عمیق‌تر و وسیع‌تر از قبلی مشاهده می‌شود. در سوپرآلیاژهای پیچیده، معمولاً چندین نوع رسوب با پایداری‌های حرارتی متفاوت وجود دارد. این دره می‌تواند مربوط به انحلال یک فاز پایدارتر باشد. پهن بودن این پیک نشان می‌دهد که این فرآیند انحلال در یک محدوده دمایی اتفاق می‌افتد، نه در یک دمای خاص. این ویژگی معمولاً برای انحلال فازهایی است که توزیع اندازه و ترکیبات شیمیایی متنوعی دارند.

الف) انحلال فاز گاما پرایم اولیه ذرات درشت‌تر که در دماهای بالاتر تشکیل می‌شوند و گاما پرایم ثانویه ذرات ریزتری که در دماهای پایین‌تر رسوب می‌کنند. این پیک پهن می‌تواند مربوط به انحلال همزمان این جمعیت‌های مختلف از فاز گاما پرایم باشد. ذرات ریزتر زودتر حل می‌شوند (شروع پیک) و ذرات درشت‌تر برای حل شدن به دمای بالاتری نیاز دارند (انتهای پیک).

ب) انحلال همزمان کاربیدها و فاز گاما پرایم: ممکن است این پیک پهن، ترکیبی از چند پدیده باشد. یعنی همزمان که کاربیدهای باقی‌مانده در حال حل شدن هستند، فاز گاما پرایم هم شروع به انحلال می‌کند. برهم‌نهی (Overlap) این دو فرآیند، یک پیک پهن را ایجاد می‌کند.

ناحیه D: رویداد اصلی، شروع ذوب (از حدود ۱۲۰۰ درجه به بعد) مسیر منحنی به شدت عوض می‌شود و یک پیک تند گرماگیر (Endothermic Peak) رو به سمت بالا شروع می‌کند. دمای سالیدوس حدود ۱۲۰۰ درجه است و سپس آلیاژ وارد ناحیه خمیری (Mushy Zone) می‌شود. دمای پیک (حدود ۱۳۳۰ درجه) دمایی که در آن سرعت ذوب به حداکثر می‌رسد.

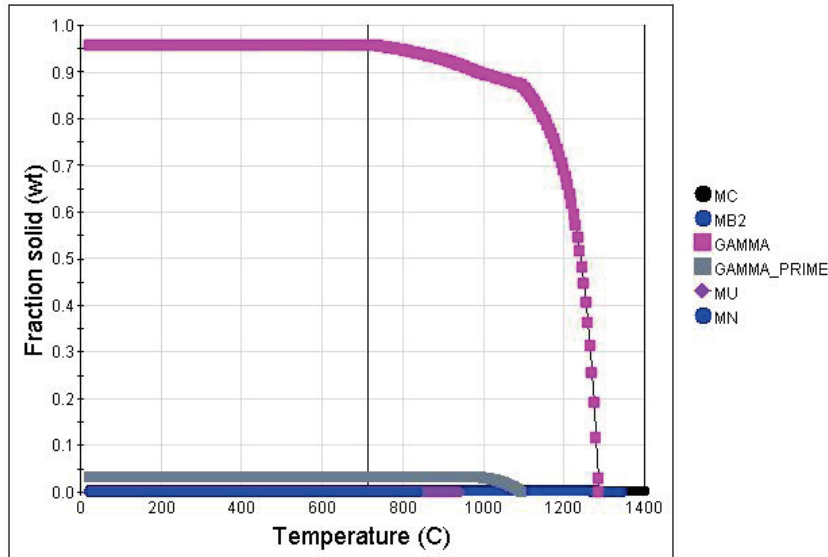
### ۳-۲-۳- مقایسه منحنی گرمایش و سرمایش

پیک‌های فاز جامد: پیکی که در سرمایش حدود ۱۱۰۰-۱۰۷۵ درجه مشاهده شد (رسوب‌گذاری)، در گرمایش به صورت یک دره در همان حدود دما (انحلال) ظاهر شد. این تایید می‌کند که یک تحول فازی برگشت‌پذیر در این ناحیه وجود دارد.

پدیده هیستریزیس (Hysteresis): اگر دماهای شروع انجماد (لیکوئیدوس در سرمایش،  $\sim 1350$  درجه) و شروع ذوب (سالیدوس در گرمایش،  $\sim 1200$  درجه) مقایسه شود، با هم یکسان نیستند. برای شروع انجماد، مذاب باید تا حدی فوق سرد (Undercooling) شود تا جوانه‌زنی فاز جامد اتفاق بیفتد. برای همین انجماد در دمایی پایین‌تر از دمای تعادلی لیکوئیدوس شروع می‌شود. از طرف دیگر، برای شروع ذوب معمولاً به فوق گرم (Overheating) کمتری نیاز هست و ذوب معمولاً نزدیک‌تر به دمای تعادلی سالیدوس اتفاق می‌افتد. این اختلاف دما بین منحنی گرمایش و سرمایش یک پدیده کاملاً طبیعی است که هیستریزیس دمایی گفته می‌شود و نشان می‌دهد که فرآیند با یک نرخ محدود (و نه بی‌نهایت آهسته) انجام شده است.

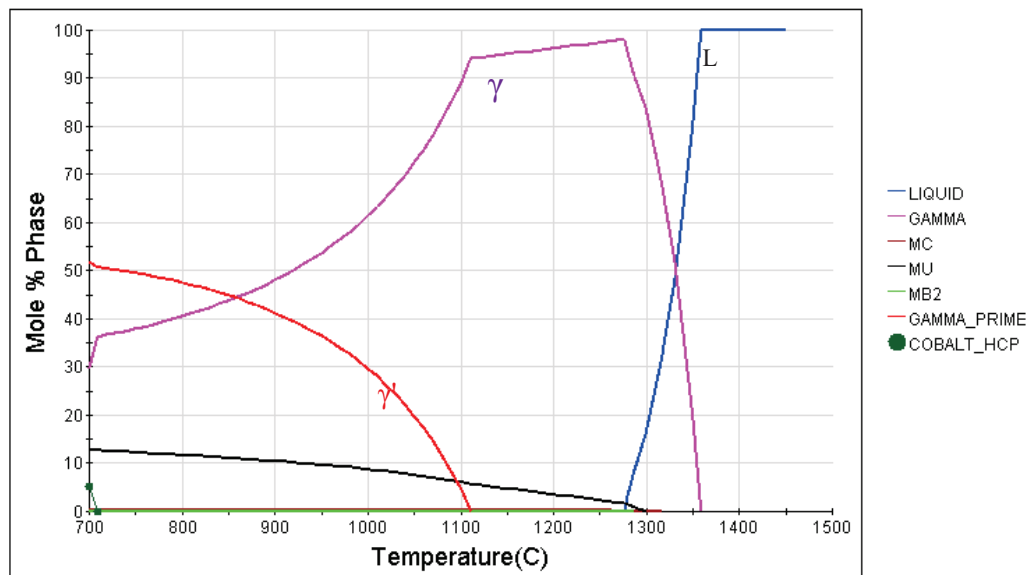
### ۳-۳- بررسی انحلال فاز $\gamma'$ در ریزساختار توسط نرم افزار JmatPro

## General physical properties



(الف)

## Co-31Ni-10Al-10Cr-1Ta-2Ti-6W-0.08B-0.08C at(%)



(ب)

شکل ۶. نمودار تشکیل و تغییر فازها با افزایش دما برای آلیاژ مورد بررسی، الف) تغییرات فازها بر حسب درصد وزنی با دما، ب) تغییرات درصد فازها بر حسب مول با دما.

با توجه به شکل ۶ الف و ب می توان دید که دمای انحلال فاز  $\gamma'$  بین ۱۱۲۰ الی ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد می باشد، لذا دمای همگن سازی کمتر از ۱۱۲۰ درجه سانتی گراد نمی تواند فاز  $\gamma'$  را به طور کامل حل کند و دمای مناسبی جهت همگن سازی نمی باشد، از طرفی با توجه به شکل ۳ در دماهای بالاتر از ۱۱۹۰ درجه سانتی گراد ذوب موضعی ایجاد می شود، لذا محدوده دمای همگن سازی طبق داده های بدست آمده از نرم افزار JmatPro محدوده ۱۱۲۰ الی ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد می باشد.

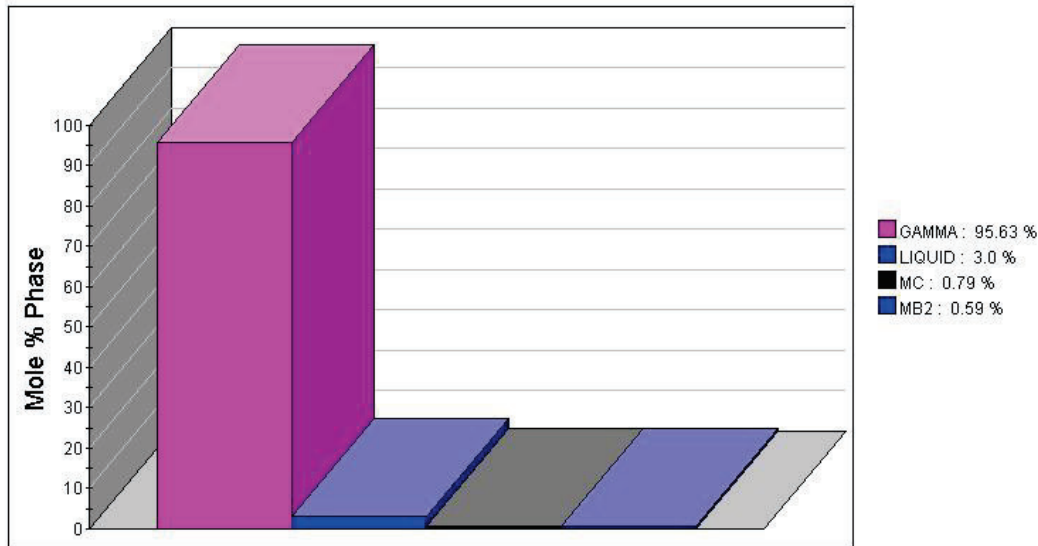
### مقایسه نتایج حاصل از شبیه سازی JmatPro و آنالیز حرارتی DSC

جدول ۲. ارایه نتایج حاصل از شبیه سازی JmatPro و آنالیز حرارتی DSC

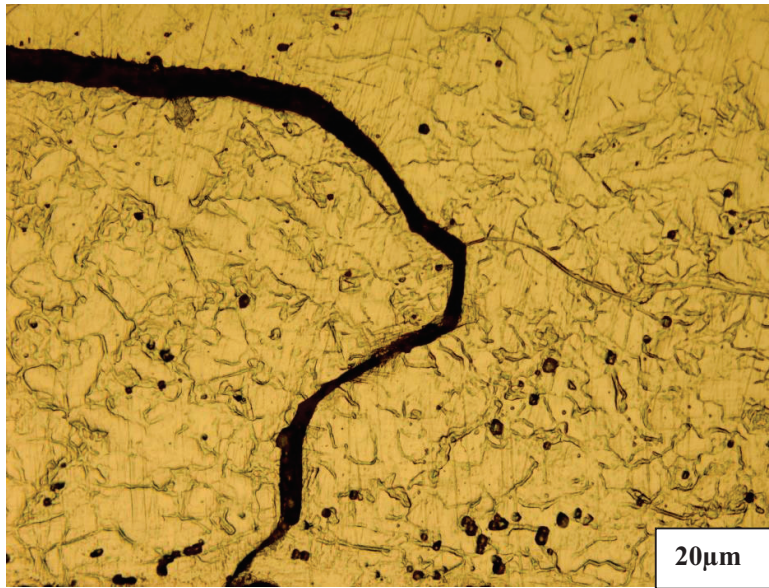
$T_S$ °C	$T_L$ °C	$^{\circ}C_{\gamma T}$	
۱۲۰۰	۱۳۵۹	<۱۱۲۰	شبیه سازی اولیه
--	۱۳۷۰	<۱۰۹۰	شبیه سازی طبق آنالیز EDS
۱۲۰۰	۱۳۳۰	۱۰۷۵ - ۱۱۷۵	DSC (منحنی گرمایش)
۱۱۹۰	۱۳۵۰	<۱۱۰۰	DSC (منحنی سرمایش)

### ۳-۴- بررسی ریزساختار

Co-10.0Al-31.0Ni-10.0Cr-1.0Ta-2.0Ti-6.0W-0.08B-0.08C-0.0056N wt(%)



(الف)

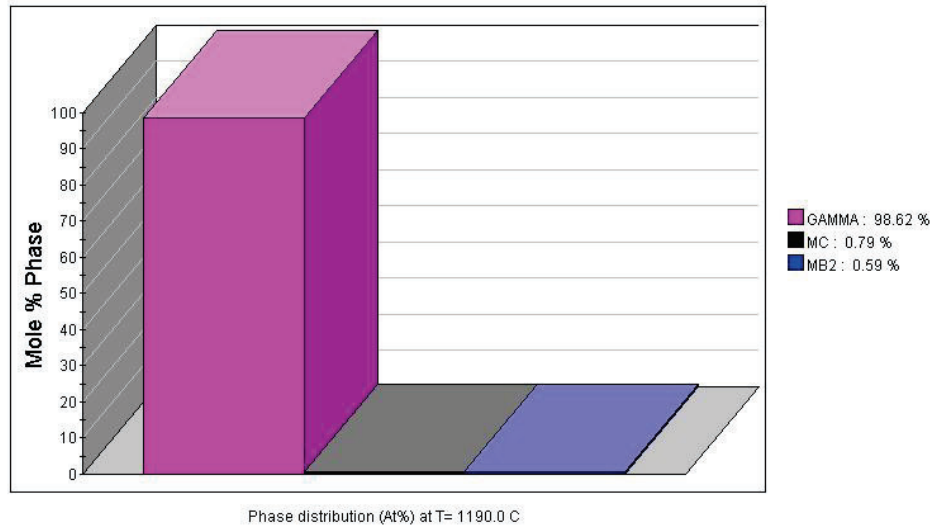


(ب)

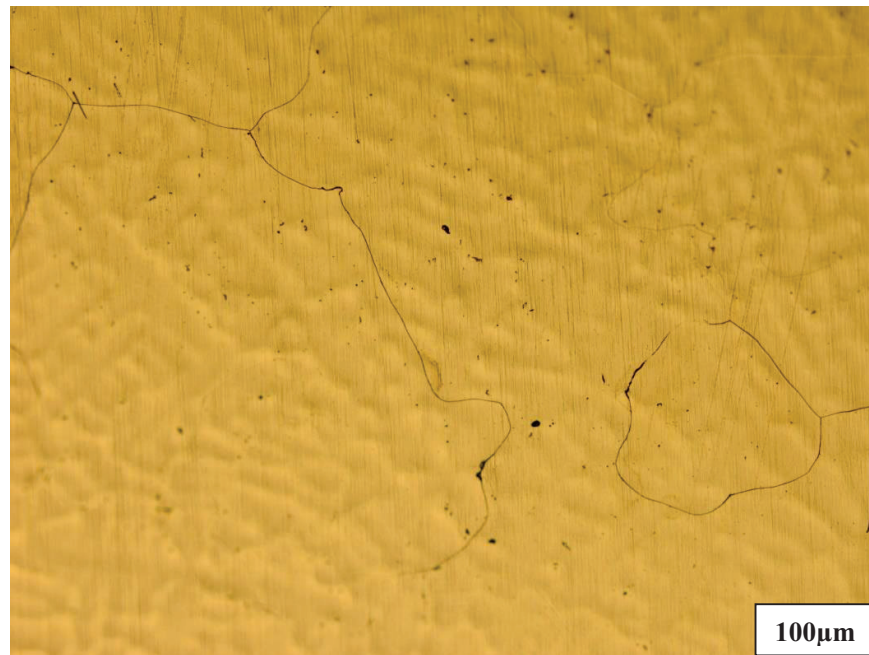
شکل ۷- بررسی دمای ۱۲۰۰ جهت تعیین محدوده دمای همگن سازی الف) داده های نرم افزار JmatPro مربوط به ذوب موضعی برای آلیاژ مورد بررسی ب) تصویر میکروسکوپ OM از نمونه عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان ۴ ساعت.

با توجه به شکل ۷ می توان مشاهده کرد که برای آلیاژ پایه کبالت نسل جدید با ترکیب فوق، در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد به مقدار ۳٪ ذوب موضعی وجود دارد (شکل ۷ الف)، لذا جهت مقایسه آن در شرایط عملی پس از نگهداری نمونه در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت و سپس سریع سرد کردن آن در آب و در نهایت بررسی ریز ساختار توسط میکروسکوپ نوری مشاهده گردید که در مرز دانه ها مقدار زیادی ذوب موضعی تشکیل می گردد، لذا می توان نتیجه گرفت در دماهای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد و بالاتر محدوده مناسبی جهت عملیات همگن سازی آلیاژ فوق نیست. در نتیجه دماهای پایین تر از ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد بررسی گردید.

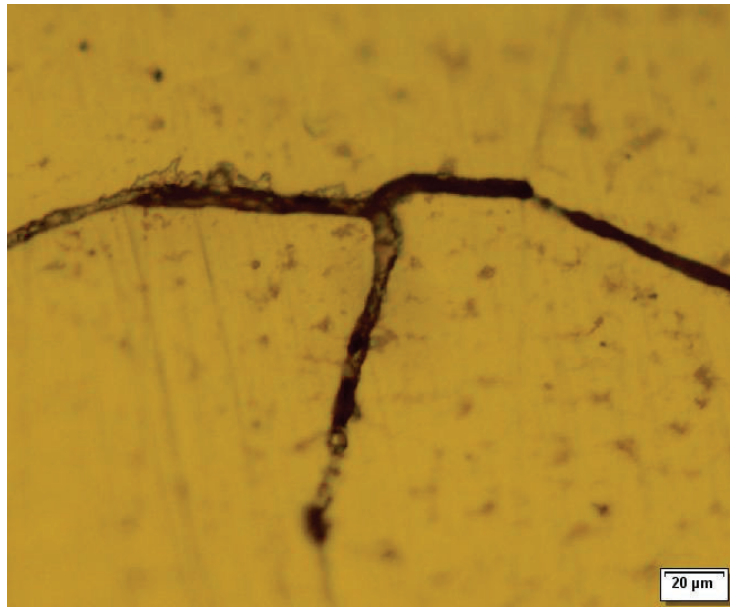
Co-10.0Al-31.0Ni-10.0Cr-1.0Ta-2.0Ti-6.0W-0.08B-0.08C-0.0056N wt(%)



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۸- بررسی دمای ۱۱۸۰ جهت تعیین محدوده دمای همگن سازی الف) داده های نرم افزار JmatPro مربوط به ذوب موضعی برای آلیاژ مورد بررسی (ب) تصویر میکروسکوپ OM از نمونه عملیات حرارتی در دمای ۱۱۸۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان ۴ ساعت (ج) مرزدانه با بزرگنمایی بالاتر نمونه عملیات حرارتی در دمای ۱۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت

با توجه به شکل ۸ می توان مشاهده کرد که برای آلیاژ پایه کبالت نسل جدید با ترکیب فوق، در دمای ۱۱۸۰ درجه سانتی گراد هیچ گونه ذوب موضعی وجود ندارد (شکل ۷ الف)، لذا جهت مقایسه آن در شرایط عملی پس از نگهداری نمونه در دمای ۱۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت و سپس سریع سرد کردن آن در آب و در نهایت بررسی ریز ساختار توسط میکروسکوپ نوری مشاهده گردید که در مرز دانه ها مقدار کمی ذوب موضعی تشکیل می گردد، لذا با توجه به اینکه نرم افزار JmatPro محاسبات را در حالت استاندارد انجام می دهد و نمی تواند خطاهای کوره های عملیات حرارتی را اندازه گیری کند.

#### ۴-مراجع

- 1- Chenghao, P., et al., A critical review on oxidation behavior of Co-based superalloys. Chinese Journal of Aeronautics, 2025, 103-380.
- 2- Zhuang, X., et al., Microstructures and properties of a novel  $\gamma'$ -strengthened multi-component CoNi-based wrought superalloy designed by CALPHAD method, Materials Science and Engineering: A, 2020, 139-219.
- 3- Li, W., et al., High-throughput investigation of the alloying effects of W, Ti, and Ta on the microstructural stability and mechanical properties of CoNi-base superalloys, Materials Science and Engineering: A, 2025, 147-857.
- 4- Sani, S.A., et al., Investigation on the homogenization treatment and element segregation on the microstructure of a  $\gamma/\gamma'$ -cobalt-based superalloy, International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2019, 222–233.
- 5- Ramírez-Ledesma, A., et al., Evaluation of critical temperatures of as-cast Co-based superalloys as a function of alloying elements and their effect on microstructure, Materials Today Communications, 2024, 110-515.



- 6- Cui, T., et al., As-Casting Structure and Homogenization Behavior of Ta-Containing GH4151 Ni-Based Superalloy, *Materials*, 2025, 17-42.
- 7- C. Li, D.W. Chung, D.C. Dunand and D.N. Seidman, Microstructural stability and mechanical behavior of a Co–20Ni–7Al–7W–4Ti at.% superalloy, *J. Alloys Compd.* 848 ,2020, 156-378.
- 8- Etminan, M ,.M. Morakabati, and S.M. Ghazi Mir Saeed, Effect of Aging on the High Temperature Mechanical Properties of a Novel Co- 7Al-7W-4Ti-2Ta Superalloy. *Founding Research Journal*, 2021, 193–201.
- 9- Abdolmaleki, F., M. Seifollahi, and M.S.M. Qazi, The Effect of Withdrawal Rate on the Microstructural Defects of a New Cobalt-nickel Based Directionally Solidified Superalloy, 2024.
- ۱۰- محمد مهدی ابادری، معصومه سیف‌اللهی، آدلی آخوندزاده، اثر پیرسازی بر ریزساختار و خواص کششی سوپر آلیاژ پایه کبالت نسل جدید با ترکیب  $.Co-31Ni-10Al-10Cr-6W-2Ti-1Ta-0.08C-0.08B$ . ۱۴۰۳.
- 11- R.S. Moshtaghin and S. Asgari, Growth kinetics of  $\gamma'$  precipitates in superalloy IN 738LC during long term aging, *Mater. Des.* 24 ,2003, 325–330.
- 12- G. Boussinot, A. Finel and Y. Le Bouar, Phase-field modeling of bimodal microstructures in nickel-based superalloys, *Acta Mater.* 57 ,2009, 921–931.
- 13- Forsik, S.A., et al. Recent Developments in the Design of Next Generation  $\gamma'$ -Strengthened Cobalt–Nickel Superalloys. in *Superalloys 2020: Proceedings of the 14th International Symposium on Superalloys*, Springer, 2020..
- 14- Lass, E.A., Application of computational thermodynamics to the design of a Co-Ni-based  $\gamma'$ -strengthened superalloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017,2443–2459.
- 15- Ju, J ,.et al., Precipitation behavior of phases in a novel low-cobalt nickel-based superalloy. *Materials Today Communications*, 2025, 112-394.



## Phase Evolution and Redistribution of Intermetallic Precipitates during Thermo-Mechanical Processing of a Zn–1Mg–1Cu–0.2Sr

Parisa Afshari<sup>1</sup>, Maryam Salehi<sup>1\*</sup>, Seyed Hossein Razavi<sup>2</sup>

School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

[\\*maryamsalehi@iust.ac.ir](mailto:*maryamsalehi@iust.ac.ir)

**Abstract-** This work explores the structural evolution and strengthening response of the biodegradable Zn–1Mg–1Cu–0.2Sr alloy subjected to sequential homogenization and hot rolling. The alloy was homogenized at 300 °C for 10 h and subsequently hot-rolled at 250 °C with 20 % thickness reduction to evaluate phase redistribution and mechanical enhancement. Rietveld-based quantitative analysis showed that the fraction of the brittle Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> phase fell sharply from 17.9 wt.% to 9.4 wt.%, and MgZn<sub>2</sub> and CuZn<sub>5</sub> rose from 14.6 wt.% to 19.8 wt.% and from 10.3 wt.% to 17.7 wt.%, respectively. Optical microscopy confirmed substantial refinement of the intermetallic grains and fragmentation of SrZn<sub>13</sub> particles into sub-micrometric dispersions oriented along the rolling direction. These structural modifications translated to a clear improvement in hardness, increasing from 80.45 HV in the homogenized state to 106.93 HV after rolling, indicating roughly a 33 % hardness gain. The enhancement primarily stems from dislocation accumulation and dispersion strengthening caused by the fractured secondary phases. Overall, the combined thermo-mechanical processing developed a finer, more stable, and textured microstructure.

**Keywords** - Hot Rolling, Zn-based alloy, Biocompatibility, Phase transformation

### I. INTRODUCTION

Osteoporosis is one of the most critical public health challenges worldwide, characterized by a reduction in bone density and quality that markedly increases the risk of fractures. According to the World Health Organization (WHO), it is considered the second major threat to human health after cardiovascular diseases [1]. With the growing elderly population, the need for effective therapeutic strategies to stabilize fractures has become increasingly urgent. Currently, permanent metallic implants such as stainless steel, titanium, and cobalt-based alloys are the most widely used materials in orthopedic applications [2]. However, these materials encounter several drawbacks, including corrosion in physiological environments, release of toxic metallic ions, inflammatory responses, and significant mismatch of the elastic modulus compared with native bone. Among alternatives, biodegradable metals have attracted considerable attention [3]. Particularly, zinc-based alloys, owing to their controlled corrosion rate, excellent biocompatibility, and essential role in bone metabolism, have emerged as promising candidates for orthopedic implants [4]. Nevertheless, the relatively low strength and limited ductility of pure zinc hinder its direct utilization in load-bearing applications. Recent studies, therefore, have focused on targeted alloying, mechanical processing, and microstructural engineering aimed at optimizing the mechanical performance while preserving the biological safety [5]. In this regard, rolling has been recognized as one of the most effective mechanical-working approaches in metallic materials processing. As a fundamental plastic-deformation technique, the material passes between two or more rotating rolls under controlled forces, leading not only to accurate dimensional production and favorable mechanical properties but also to microstructural refinement. Through the induced strain and thermally assisted recrystallization, rolling promotes simultaneous enhancement of both strength and toughness in Zn-based biodegradable alloys [6].

### II. MATERIALS AND METHODS

Pure zinc was melted in a graphite crucible using an induction furnace. The magnesium element was added to the molten zinc in the form of a master alloy (Zn–1 wt.% Mg). During the melting operation, the surface of the molten zinc was protected by a mixed shielding gas consisting of CO<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub>. Subsequently, copper and strontium were introduced using Zn–1 wt.% Cu and Zn–0.2 wt.% Sr master alloys, respectively, to achieve the desired Cu/Sr ratios in the melt. After thorough stirring and slag

removal, the melt was cast into a steel mold. The cast ingot was homogenized at 300 °C for 10 h and air-cooled. For the preparation of rolling specimens, the homogenized ingot was cut by wire-EDM and hot rolling was performed at 250 °C with a 20 % reduction in thickness. Following the rolling process, X-ray diffraction (XRD) analyses were conducted to identify the existing phases and quantify their weight fractions. Moreover, optical microscopy images at different magnifications were acquired to examine the microstructural morphology and distribution of intermetallic phases. These characterizations provided a detailed insight into the effect of homogenization and hot rolling on phase transformations and microstructural evolution in the Zn–Mg–Cu–Sr system.

### III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION

The X-ray diffraction (XRD) patterns are presented in Figure . A comparison between the homogenized and hot-rolled samples revealed that the application of 20 % hot rolling resulted in a noticeable reduction in the diffraction peak intensities. Based on the obtained diffraction profiles, the presence of the intermetallic phases  $\alpha$ -Zn,  $MgZn_2$ ,  $Mg_2Zn_{11}$ ,  $CuZn_5$ , and  $SrZn_{13}$  was confirmed. Phase weight fractions calculated by Rietveld refinement are listed in Table 1, and the quantitative phase analysis (QPA) results clearly indicate substantial phase transformations throughout the thermal-mechanical processing. In the homogenized state,  $Mg_2Zn_{11}$  appears as the dominant intermetallic compound; however, during hot rolling at 250 °C, this phase partially dissolved, and the released Mg and Zn atoms favored the formation of  $MgZn_2$  and  $CuZn_5$  phases. The remarkable increase of  $CuZn_5$  in the rolled sample is attributed to the reaction between Cu atoms dissolved in the matrix and the Zn atoms liberated during partial decomposition of  $Mg_2Zn_{11}$ . Simultaneously, the enrichment of  $MgZn_2$  accompanied by the decline of  $Mg_2Zn_{11}$  is fully consistent with the thermodynamic behavior previously reported in Zn–Mg–Cu systems [7], [8], [9].

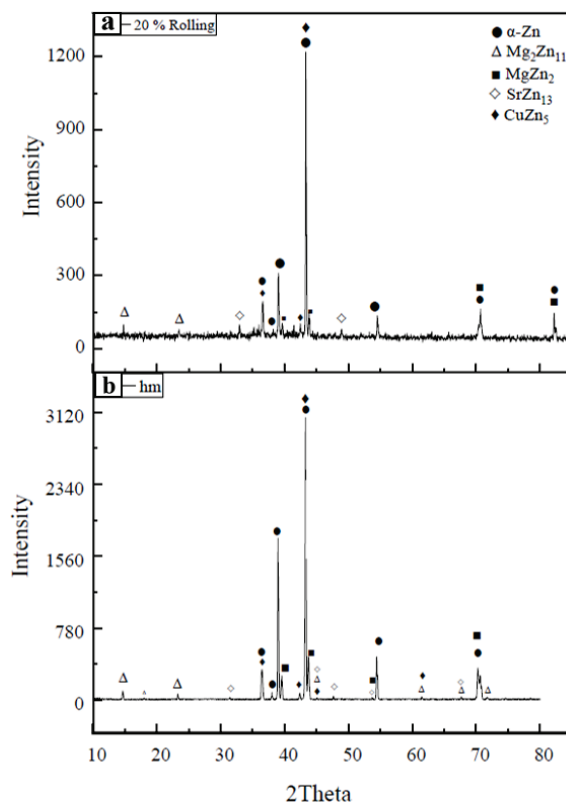


Figure 1: X-ray diffraction (XRD) profiles of Zn–Mg–Cu–Sr alloys under different processing conditions: (a) hot-rolled at 250 °C with 20 % reduction in thickness, (b) homogenized at 300 °C for 10 h.

On the other hand, the evolution of the  $SrZn_{13}$  phase during hot rolling exhibits pronounced alterations that affect the thermal stability and final microstructure of the alloy. Because the solubility of Sr in  $\alpha$ -Zn is extremely low, Sr atoms strongly tend to



form  $\text{SrZn}_{13}$ , a phase that was earlier observed by Liu et al. in  $\text{Zn-1.5Mg-Sr}$  alloys [10]. Under hot-rolling conditions at  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the thermal stability of  $\text{SrZn}_{13}$  is limited; as shown by Li et al., a substantial portion of this phase undergoes partial dissolution, allowing Sr atoms to diffuse into the  $\alpha\text{-Zn}$  matrix and adjacent intermetallic compounds [11]. The shear forces generated during rolling further fragment and redistribute the  $\text{SrZn}_{13}$  particles, with some reduced below the XRD detection threshold [12]. Thermodynamic competition with  $\text{MgZn}_2$  and  $\text{CuZn}_5$  prevents reprecipitation of  $\text{SrZn}_{13}$  because part of Sr remains trapped as solid solution within these phases [9]. Finally, as reported by Ke et al., the combined effect of strain and heat during rolling leads to cracking and dispersion of the remaining  $\text{SrZn}_{13}$  particles, explaining the overall decrease in its measurable volume fraction [13]. Optical micrographs of the as-cast microstructure are shown in Figure 2. In the initial cast state, the quaternary  $\text{Zn-Mg-Cu-Sr}$  alloy exhibits a coarse dendritic morphology in which the  $\alpha\text{-Zn}$  matrix is surrounded by an interdendritic network enriched with  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ ,  $\text{CuZn}_5$ , and  $\text{SrZn}_{13}$ . The extensive distribution of these secondary phases along dendrite boundaries indicates a high solidification rate and pronounced solute segregation.

TABLE I: Quantitative phase fractions (wt %) of intermetallic compounds in the  $\text{Zn-1Mg-1Cu-0.2Sr}$  alloy under different conditions: homogenized ( $300\text{ }^{\circ}\text{C} / 10\text{ h}$ ) and hot-rolled (20 % reduction /  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Phase	Phase fraction of homogenized sample (wt %)	Phase fraction of hot-rolled sample (wt %)	Standard error ( $\pm$ )
$\alpha\text{-Zn}$	52.8%	49.2%	$\pm 1.5\%$
$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	17.9%	9.4%	$\pm 1.2\%$
$\text{MgZn}_2$	14.6%	19.8%	$\pm 1.1\%$
$\text{CuZn}_5$	10.3%	17.7%	$\pm 0.9\%$
$\text{SrZn}_{13}$	4.4%	3.9%	$\pm 0.6\%$

After homogenization at  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , significant microstructural changes were observed. The corresponding micrograph in Figure 4 shows that the  $\alpha\text{-Zn}$  matrix became refined and the grain boundaries clearly visible. The density of intermetallic precipitates was strongly reduced, while  $\text{SrZn}_{13}$  transformed into finer, more spheroidal particles, evidencing partial dissolution and annealing. At the same time, the  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  phase decreased markedly and only minor remnants persisted along grain boundaries. Upon applying 20 % hot rolling at the same temperature, the alloy underwent a substantial structural transformation. The severe plastic strain induced elongation and alignment of grains, producing a microstructure with a distinct rolling-direction texture.

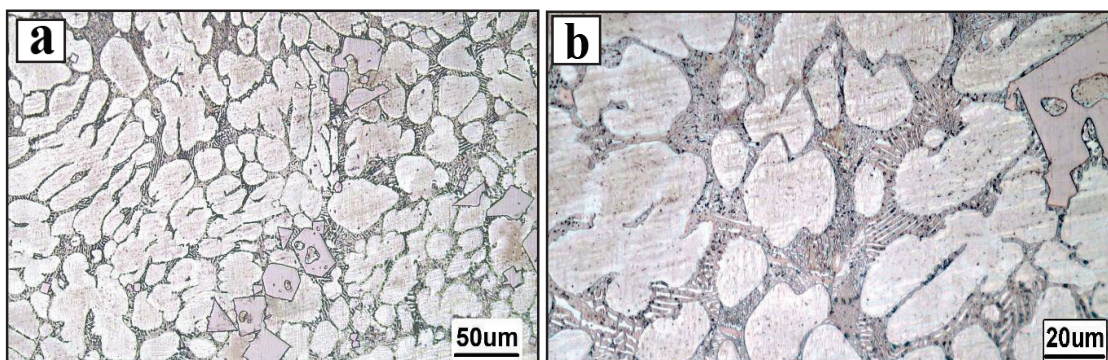


Figure 2: Optical micrograph of the as-cast  $\text{Zn-1Mg-1Cu-0.2Sr}$  alloy: (a) low magnification ( $50\text{ }\mu\text{m}$ ) showing dendritic  $\alpha\text{-Zn}$  matrix and interdendritic eutectic regions; (b) higher magnification ( $20\text{ }\mu\text{m}$ )

Under these conditions,  $\text{CuZn}_5$  exhibited relative growth and formed dense, fibrous regions extended along the rolling

direction, while  $MgZn_2$  rearranged into a network-like distribution within the matrix. Although the particle size of  $SrZn_{13}$  showed no significant increase, its reduced volume fraction and disrupted morphology point to fragmentation and partial dissolution effects, as illustrated in Figure 4.

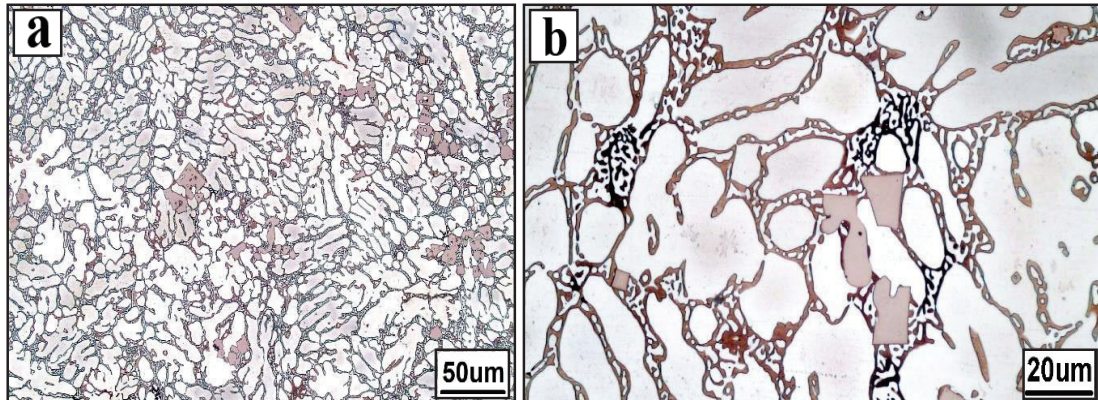


Figure 3: Optical micrograph of the Zn-1Mg-1Cu-0.2Sr alloy after homogenization at 300 °C for 10 h: (a) low magnification (50  $\mu\text{m}$ ) and (b) higher magnification (20  $\mu\text{m}$ )

Collectively, the experimental results demonstrate that the combined thermo-mechanical processes of homogenization and hot rolling promote a controlled redistribution and transformation among Zn-based intermetallic phases, leading to a structurally stable and directionally textured microstructure suitable for biodegradable metallic applications.

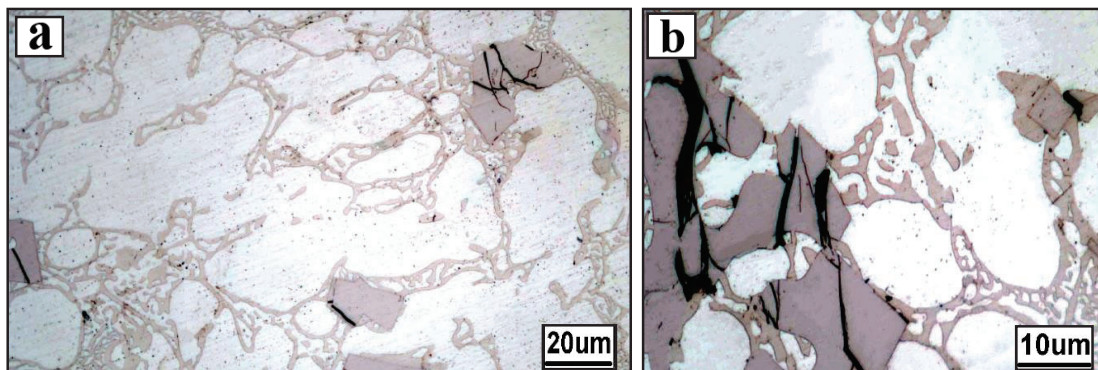


Figure 4: Optical micrograph of the Zn-1Mg-1Cu-0.2Sr alloy after 20 % hot rolling at 250 °C: (a) low magnification (20  $\mu\text{m}$ ) and (b) higher magnification (10  $\mu\text{m}$ )

The microhardness results demonstrated a notable strengthening effect induced by the 20 % hot rolling process compared to the homogenized condition, as summarized in Table 2. The average hardness increased from 80.45 HV after homogenization at 300 °C to 106.93 HV following hot rolling at 250 °C, corresponding to an approximate 33 % improvement. This enhancement is mainly attributed to the combined effects of dislocation accumulation and fragmentation of secondary phases ( $MgZn_2$  and  $CuZn_5$ ) during deformation, which act as effective barriers to dislocation motion. Quantitative phase analysis and microstructural examinations revealed that the combined homogenization and hot-rolling treatment significantly transformed the phase behavior and structural stability of the Zn-1Mg-1Cu-0.2Sr alloy. The QPA results indicated a distinct decrease in



the brittle Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> phase from 17.48 wt.% to 9.96 wt.% and simultaneous increases in MgZn<sub>2</sub> from 14.91 wt.% to 18.72 wt.% and CuZn<sub>5</sub> from 10.65 wt.% to 16.08 wt.%, suggesting a thermodynamic conversion of metastable phases into more stable intermetallics at 300 °C. Moreover, despite its intrinsic brittleness, the SrZn<sub>13</sub> phase was highly affected by the strain-induced fragmentation during rolling, leading to its refinement into nanometric particles. This phase refinement explains the partial disappearance of SrZn<sub>13</sub> peaks in the X-ray diffraction pattern after hot rolling, consistent with previous findings reported by Zhang and Ke et al.

Table II. Microhardness values of the Zn–1Mg–1Cu–0.2Sr alloy after homogenization at 300 °C and subsequent 20 % hot rolling at 250 °C.

Microhardness (μHV)	Homogeny	20% Hot Rolling
Average	80.45	106.93

## REFERENCES

- [1] W. H. O. S. Group, “PREVENTION AND MANAGEMENT OF OSTEOPOROSIS Report of a”.
- [2] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009, doi: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
- [3] M. Hussain, S. Ullah, M. R. Raza, N. Abbas, and A. Ali, “Recent Developments in Zn-Based Biodegradable Materials for Biomedical Applications,” *J. Funct. Biomater.*, vol. 14, no. 1, p. 1, 2022, doi: 10.3390/jfb14010001.
- [4] P. K. Bowen, J. Drelich, and J. Goldman, “Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 18, pp. 2577–2582, 2013, doi: 10.1002/adma.201300226.
- [5] A. Pola, M. Tocci, and F. E. Goodwin, “Review of microstructures and properties of zinc alloys,” *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 2, pp. 1–16, 2020, doi: 10.3390/met10020253.
- [6] D. Hernández-Escobar, S. Champagne, H. Yilmazer, B. Dikici, C. J. Boehlert, and H. Hermawan, “Current status and perspectives of zinc-based absorbable alloys for biomedical applications,” *Acta Biomater.*, vol. 97, pp. 1–22, 2019, doi: 10.1016/j.actbio.2019.07.034.
- [7] M. Gieleciak, K. Janus, Ł. Maj, P. Petrzak, M. Bieda, and A. Jarzębska, “The effect of magnesium and copper addition on the microstructure, mechanical properties, and corrosion rate of as-cast biodegradable zinc alloys,” *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.*, vol. 72, no. 3, pp. 1–9, 2024, doi: 10.24425/bpasts.2024.149175.
- [8] Y. Zhou, S. Li, P. Mao, X. Ai, Q. Xiao, and Z. Liu, “Effect of copper addition on precipitation behaviors and mechanical properties of Mg-Zn-Cu alloys with respect to high zinc,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 12, no. 12, pp. 5194–5204, 2024, doi: 10.1016/j.jma.2023.07.019.
- [9] M. Riaz, S. Shahzadi, H. Imtiaz, and T. Hussain, “Effects of Ag, Cu or Fe addition on microstructure and comprehensive properties of biodegradable Zn-Mg alloy,” *Mater. Today Commun.*, vol. 38, p. 108513, 2024, doi: 10.1016/j.mtcomm.2024.108513.
- [10] X. Liu *et al.*, “Effects of alloying elements (Ca and Sr) on microstructure, mechanical property and in vitro corrosion behavior of biodegradable Zn-1.5Mg alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 664, pp. 444–452, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.116.
- [11] H. Li, H. Yang, Y. Zheng, F. Zhou, K. Qiu, and X. Wang, “Design and characterizations of novel biodegradable ternary Zn-based alloys with IIA nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr,” *Mater. Des.*, vol. 83, pp. 95–102, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.05.089.
- [12] W. Zhang, X. Sun, D. Liu, G. Liang, and J. Gao, “alloys processed by ECAP,” vol. 39, no. February, 2024.
- [13] G. zhou KE, R. YUE, H. HUANG, B. KANG, H. ZENG, and G. yin YUAN, “Effects of Sr addition on microstructure, mechanical properties and in vitro degradation behavior of as-extruded Zn–Sr binary alloys,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 30, no. 7, pp. 1873–1883, 2020, doi: 10.1016/S1003-6326(20)65346-8.

## بررسی سینتیک رهائش شیشه فلز حجمی $Zr_{55}Cu_{30}Ni_{10}Al_5$ جوانسازی شده به

### روش بارگذاری الاستوستاتیک

سهیل امامی<sup>۱</sup>، رضا غلامی‌پور<sup>۲</sup>، روح اله توکلی<sup>۳</sup>، W.H. Wang<sup>۴</sup>

۱- دانشجو فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی - دانشگاه صنعتی شریف

۲- عضو هیئت علمی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران - سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

۳- عضو هیئت علمی صنعتی شریف - دانشگاه صنعتی شریف

۴- عضو هیئت علمی آکادمی علوم چین - CAS

rgholamipour@gmail.com\*

چکیده (۱۲ pt. B Nazanin ضخیم)

بارگذاری الاستوستاتیک معادل ۹۰٪ استحکام تسلیم به مدت ۲۴ ساعت برای جوانسازی شیشه‌فلزات حجمی  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_{10}Al_5$  به کار گرفته شد و تغییرات ساختاری و مکانیکی آن طی پیرسازی بررسی شد. نتایج میکروسختی‌سنجی نشان داد که سختی بلافاصله پس از بارگذاری کاهش یافته و سپس با رفتار رهائش‌نمایی در زمان ۹ روز بازیابی می‌شود. اندازه‌گیری‌های DSC نیز بیشینه آنتالپی رهائش را حدود هفت روز پس از بارگذاری آشکار کرد که بیانگر حالت پرنرزی و ناپایدار اولیه است. تصاویر AFM نیز کاهش تدریجی نوسانات موضعی در پاسخ نانومقیاس سطح را طی پیرسازی نشان دادند. این مجموعه نتایج نشان می‌دهد که بارگذاری الاستوستاتیک ساختاری فعال و ناپایدار ایجاد می‌کند که در طول زمان به سوی آرایش پایدارتر حرکت می‌کند و می‌تواند روشی کارآمد برای تنظیم رفتار مکانیکی شیشه فلزات حجمی باشد.

کلمات کلیدی: شیشه‌فلزات حجمی، جوانسازی الاستوستاتیک، سنتیک رهائش

### ۱- مقدمه

شیشه فلزات حجمی به واسطه ساختار آمورف و نبود عیوب بلوری متداول، ترکیبی استثنایی از استحکام فشاری بالا، حد الاستیک بزرگ، سختی قابل توجه و مقاومت مطلوب در برابر خوردگی و سایش ارائه می‌دهند. این ویژگی‌ها موجب شده است که این دسته از مواد به‌عنوان گزینه‌هایی امیدبخش برای کاربردهای مهندسی پیشرفته مطرح شوند. با این حال، رفتار شکست ترد و تمرکز تغییرشکل پلاستیک در قالب نوارهای برشی، از چالش‌های اساسی در استفاده گسترده از آن‌ها محسوب می‌شود. این ناپایداری ذاتی ناشی از ناهمگنی‌های ساختاری در مقیاس اتمی و ظرفیت محدود برای توزیع یکنواخت تغییرشکل است [۱-۹].

یکی از راهکارهای مؤثر برای بهبود این رفتار، جوانسازی ساختاری است؛ فرآیندی که ماده را از حالت رهائش یافته به یک وضعیت پرنرزی‌تر و دارای حجم آزاد بیشتر منتقل می‌کند. ایجاد چنین حالت برانگیخته‌ای می‌تواند منجر به افزایش تحرکات اتمی و تغییرشکل یکنواخت‌تر شود. روش‌های مختلفی برای جوانسازی گزارش شده‌اند که شامل پیرسازی حرارتی، بارگذاری چرخه‌ای، سرمایش-گرمايش متناوب و بارگذاری شبه‌استاتیک است. در میان این روش‌ها، بارگذاری الاستوستاتیک به‌عنوان روشی ساده، قابل کنترل و بدون ایجاد تغییرشکل حجمی قابل توجه شناخته می‌شود. اعمال تنش نزدیک به حد تسلیم، سبب

آرایش‌زدایی موضعی و افزایش حالات ساختاری ناپایدار می‌گردد که زمینه را برای رهایش بعدی طی زمان فراهم می‌سازد [۱۰-۱۴].

مسئله مهم در این زمینه، درک نحوه بازگشت ساختار جوان‌شده به وضعیت پایدارتر است. رهایش ساختاری طی پیرسازی یک فرآیند وابسته به زمان است که از طریق بازآرایی‌های تدریجی، انرژی ذخیره‌شده را کاهش می‌دهد. بررسی دقیق این فرآیند می‌تواند دیدگاه روشنی از پایداری حالت جوان‌شده و نقش پارامترهای ترمومکانیکی در کنترل خواص ماده ارائه دهد [۱۵-۱۸].

در این پژوهش، تکامل زمانی ساختار و خواص مکانیکی شیشه‌فلزات حجمی  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  پس از اعمال بارگذاری الاستوستاتیک ۲۴ ساعته بررسی شده است. با استفاده از میکروسختی‌سنجی، گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، اثر جوان‌سازی بر انرژی ذخیره‌شده، ناهمگنی‌های سطحی و روند بازیابی مکانیکی در طول پیرسازی ارزیابی شده است. تحلیل این تغییرات می‌تواند به درک مکانیسم‌های حاکم بر مسیر جوان‌سازی-رهایش و ارائه راهکارهایی برای کنترل رفتار مکانیکی و افزایش پایداری شیشه‌فلزات حجمی کمک کند.

## ۲- روش پژوهش

### ۱.۲.۱. مواد اولیه و آماده‌سازی نمونه‌ها

آلیاژ شیشه‌فلز حجمی با ترکیب اسمی  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  به دلیل پایداری ساختاری و قابلیت بالای تشکیل فاز آمورف انتخاب شد. عناصر اولیه شامل زیرکونیوم، مس، آلومینیوم و نیکل با خلوص حداقل ۹۹.۹۹ درصد وزنی مطابق با ترکیب موردنظر توزین و در کوره ذوب مجدد قوسی تحت خلا ذوب شدند. برای افزایش یکنواختی شیمیایی، عملیات ذوب حداقل پنج بار تکرار گردید. نمونه‌های آمورف به‌صورت میله‌های ۳ میلی‌متری از طریق ریخته‌گری مکشی در قالب مسی آب‌سرد تولید شدند. قطعات پس از برش با میکروکاتر، توسط سمباده‌های SiC تا زبری ۵۰۰۰ و سپس با سوسپانسیون الماسه ۱ و ۰.۲۵ میکرون پولیش شدند تا سطحی یکنواخت و عاری از اثرات مکانیکی ایجاد شود.

### ۲.۲. اعمال بار الاستوستاتیک (ESL)

برای ایجاد حالت جوان‌سازی‌شده، نمونه‌ها تحت بارگذاری فشاری (الاستوستاتیک) معادل ۹۰ درصد استحکام تسلیم (حدود ۱۷۰۰ مگاپاسکال) به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. آزمون فشاری با نرخ کرنش  $1 \times 10^{-4} s^{-1}$  و در دمای محیط توسط دستگاه تست یونیورسال STM-250 انجام شد. این شرایط تنش‌ی قادر است بدون ایجاد تغییر شکل پلاستیک، موجب تغییرات آرایش موضعی و حجم آزاد گردد.

### ۳.۲. آزمون میکروسختی‌سنجی

برای بررسی بازیابی سختی طی پیرسازی، آزمون میکروسختی با روش ویکرز تحت بار ۵۰ میلی‌نیوتن و زمان مکث ۱۰ ثانیه روی نمونه‌های جوان‌سازی‌شده در فواصل زمانی مختلف تا ۵۰ روز انجام شد. پیش از هر مرحله، سطح نمونه دوباره پولیش شد تا اثرگذاری فرورفتگی‌های قبلی حذف گردد. تغییرات سختی بر مبنای مدل رهایش‌نمایی-کشیده (KWW) با فرمول زیر مورد تحلیل قرار گرفت که در آن  $H_{\infty}$  سختی در حالت متعادل شده،  $H_0$  سختی اولیه،  $\tau$  زمان رهایش و  $\beta$  پاراکتر کشیدگی است [۱۹ و ۲۰].

$$H(t) = H_{\infty} + H_0 \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^{\beta} \right]$$

## ۴.۲. آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

رفتار رهایش حرارتی نمونه‌ها توسط دستگاه DSC بررسی شد. نمونه‌ها با نرخ ۳۰ کلوین بر دقیقه از دمای محیط تا ۴۷۰ کلوین گرم شدند تا بدون ورود به ناحیه گذار، آنتالپی رهایش اندازه‌گیری شود. آزمون برای زمان‌های پیرسازی ۴، ۷، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ روز تکرار شد و آنتالپی رهایش پس از کسر منحنی مبنا محاسبه شد.

برای محاسبه آنتالپی رهایش ( $\Delta H_{rel}$ ) از نمودار DSC، ابتدا باید قله‌ی اغزوترم پیش از دمای انتقال شیشه‌ای (T<sub>g</sub>) نسبت به خط مبنا انتخاب شود. از آن‌جا که سیگنال جریان حرارتی به صورت نرمال شده (W/g) در دسترس است، آنتالپی رهایش مستقیماً با رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۱-۲۳]:

$$\Delta H_{rel} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\dot{q}(T)}{\beta} dT \quad [J/g] \quad (2-2)$$

در این رابطه  $\dot{q}(T)$  جریان حرارتی اصلاح شده نسبت به خط مبنا،  $\beta$  نرخ گرمایش ثابت (K/s) و T<sub>1</sub> و T<sub>2</sub> به ترتیب دماهای شروع و پایان پیک اغزوترم هستند. حاصل انتگرال، انرژی آزاد شده در فرآیند رهایش ساختاری بوده و برحسب J/g گزارش می‌شود [۲۳].

## ۵.۲. میکروسکپ نیرو اتمی (AFM)

برای مطالعه تغییرات ناهمگنی سطح و رفتار انرژی بر طی پیرسازی، از AFM در مد تماس استفاده شد. اسکن‌ها در ابعاد ۱×۱ و ۵×۵ میکرون در روزهای ۴، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ انجام گرفتند. تمامی نمونه‌ها پیش از تصویربرداری مطابق مراحل پولیش نانومتری آماده‌سازی شدند تا کیفیت و تکرارپذیری داده‌ها تضمین گردد.

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

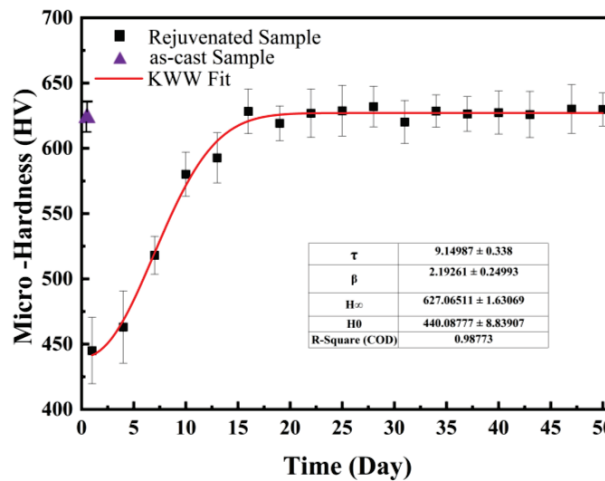
## ۱.۳. میکروسختی سنجی

آزمون میکروسختی به‌عنوان یکی از روش‌های مهم در ارزیابی مقاومت موضعی شیشه‌های فلزی نسبت به تغییر شکل سطحی، نقش محوری در تحلیل اثرات جوان‌سازی مکانیکی دارد. در این پژوهش، سختی سطحی آلیاژ Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> طی ۵۰ روز پس از اعمال بارگذاری الاستواستاتیکی (۹۰٪ تنش تسلیم، ۲۴ ساعت) با بار ۵۰ نیوتن و زمان تماس ۱۰ ثانیه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست‌آمده در شکل ۱ روند تحول ساختار مکانیکی ماده را نشان می‌دهد که بیانگر دینامیک رهایش در گذر زمان است.

به جهت بررسی دقیق رفتار نمونه در مرور زمان، از مدل KWW استفاده شد. مدل KWW یک تابع ریاضی پرکاربرد برای توصیف فرآیندهای رهایش در مواد آمورف و سیستم‌های پیچیده است. این مدل رفتار گذار وابسته به زمان را توصیف می‌کند، جایی که تحول‌های ساختاری یا کاهش تنش با یک سرعت واحد اتفاق نمی‌افتد، بلکه شامل گستره‌ای از مقیاس‌های زمانی است. فرم کلی مدل در رابطه (۱-۲) ارائه شده است و شامل پارامترهای مرتبط با سختی اولیه، سختی نهایی، زمان مشخصه رهایش و نمای کشیدگی است که هر یک نقش مهمی در توصیف نحوه بازآرایی ساختار طی زمان دارند. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، نمونه جوان‌سازی شده در روزهای ابتدایی (۰ تا ۴ روز) دارای سختی پایین‌تر (حدود HV 440) است که ناشی از تضعیف موضعی پیوندها و افزایش انرژی داخلی در اثر بارگذاری الاستواستاتیکی است. این حالت متناظر با ساختار جوان‌شده و ناپایدار است. با گذشت زمان (۵ تا ۱۵ روز)، سختی به‌سرعت افزایش می‌یابد و منحنی رهایش رفتاری غیرنمایی از خود نشان می‌دهد. این بخش با معادله KWW برازش شده است. نتایج برازش نشان می‌دهند که زمان مشخصه رهایش  $\tau \approx 9$  روز و ضریب کشیدگی  $\beta \approx 2.19$  نقش مهمی در تعیین سرعت و گستره فرآیند بازآرایی دارند. نتایج برازش

نشان می‌دهند که زمان مشخصه رهایش  $\tau \approx 9$  روز و ضریب کشیدگی  $\beta \approx 2.19$  نقش مهمی در تعیین سرعت و گستره فرآیند بازآرایی دارند. مقدار  $\beta$  بزرگ‌تر از یک نشان می‌دهد که فرآیند رهایش تنها با یک زمان مشخص اتفاق نمی‌افتد و بازآرایی ساختار در چند مرحله زمانی متفاوت انجام می‌شود [۲۵-۳۳].

در ادامه، پس از حدود ۲۰ روز، سختی به مقدار تقریباً ثابت نزدیک به 627 HV می‌رسد و نوسانات جزئی در روزهای بعد دیده می‌شود. این مقدار نزدیک به سختی نمونه ascast بوده و نشان می‌دهد که سیستم پس از جوان‌سازی به‌مرور به حالت پایدار نزدیک به شبه‌تعادل اولیه بازمی‌گردد. به‌طور کلی، این نمودار تأیید می‌کند که جوان‌سازی مکانیکی اگرچه موجب افت اولیه خواص مکانیکی می‌شود، اما به‌دلیل رهایش تدریجی و بازآرایی درون‌ساختاری، ماده به‌تدریج سختی اولیه خود را بازیابی می‌کند. همچنین تطابق بالای داده‌های تجربی با مدل KWW ( $R^2 \approx 0.99$ ) نشان می‌دهد که فرآیند رهایش در این سیستم به‌خوبی با این مدل قابل توصیف است [۳۳].

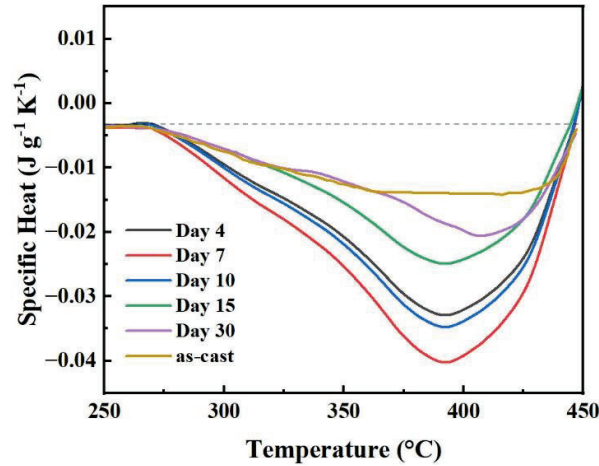


شکل ۱- نمودار میکروسختی برای آلیاژ  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  در طی ۴۵ روز

## ۲.۳. آنالیز کالری‌متری روبشی تفاضلی DSC

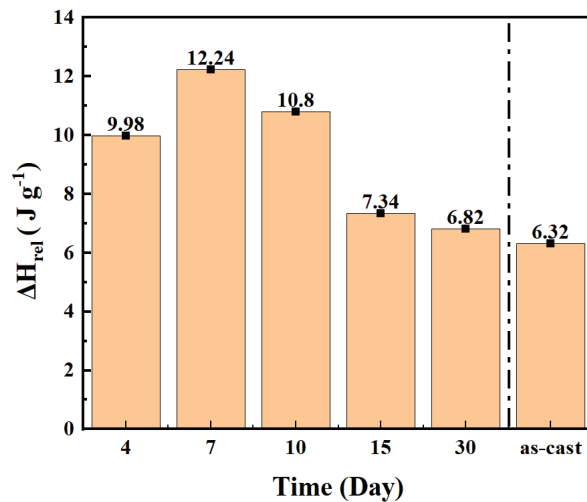
آزمون کالری‌متری روبشی تفاضلی (DSC) یکی از ابزارهای کلیدی برای بررسی رفتار رهایش ساختاری در شیشه‌فلزات محسوب می‌شود. در این پژوهش، DSC با هدف پایش تغییرات آنتالپی رهایش ( $\Delta H_{rel}$ ) در آلیاژ  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  پس از اعمال جوان‌سازی الاستوستاتیکی به‌کار گرفته شد. آزمون‌ها با نرخ گرمایش ۳۰ درجه بر دقیقه انجام گرفت و داده‌های مربوط به روزهای ۴، ۷، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ پس از بارگذاری با نمونه as-cast مقایسه شدند.

در حالت as-cast و مطابق شکل ۲، ظرفیت گرمایی نمونه تقریباً ثابت است؛ زیرا ساختار آمورف در حالت نسبتاً پایدار قرار داشته و انرژی ذخیره‌شده قابل توجهی در آن وجود ندارد. اما پس از اعمال بارگذاری، در روزهای ۴ و ۷ افت محسوسی در ظرفیت گرمایی مشاهده می‌شود. این افت بیانگر آزادسازی سریع انرژی داخلی ناشی از فروپاشی آرایش‌های ضعیف و ناپایدار در ساختار است. شدت بیشتر افت در روز هفتم نسبت به روز چهارم نشان می‌دهد که سیستم هنوز در مرحله رهایش فعال قرار دارد و آزادسازی انرژی به اوج خود رسیده است. با گذشت زمان (روزهای ۱۰ و ۱۵)، دامنه افت ظرفیت گرمایی کاهش می‌یابد. این تغییر نشان‌دهنده اشباع نسبی مسیرهای سریع رهایش و باقی‌ماندن تنها فرآیندهای کندتر و موضعی است. در بازه ۳۰ روز، منحنی تقریباً به حالت as-cast نزدیک می‌شود که حاکی از رسیدن ساختار به حالت شبه‌پایدار است و در این مرحله انرژی آزادشده ناچیز است [۳۴-۴۰].



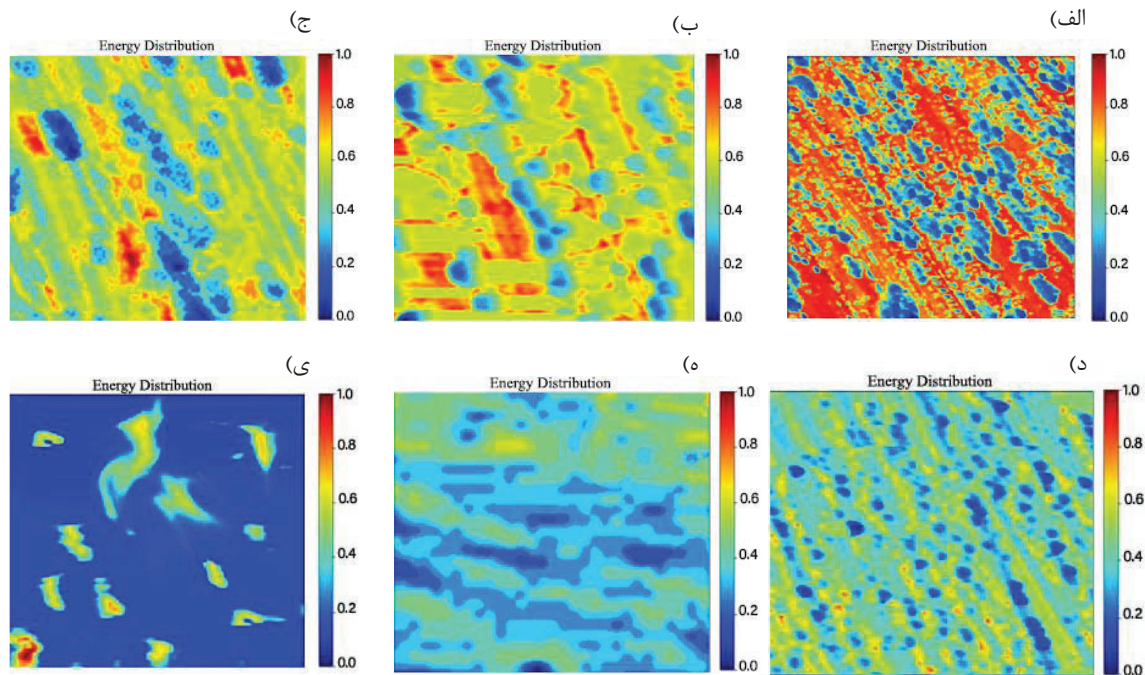
شکل ۲- آزمون کالیمتری روبشی تفاضلی برای نمونه شیشه فلزی در روز های مختلف

شکل ۳ روند تغییرات آنتالپی رهایش را در گذر زمان نشان می‌دهد. مقدار  $\Delta H_{rel}$  ابتدا از روز چهارم تا هفتم افزایش می‌یابد که ناشی از تجمع نسبی تنش‌های داخلی و عدم بازآرایی کامل در روزهای اولیه پس از جوان‌سازی است. از روز هفتم به بعد روند نزولی مشاهده می‌شود که ناشی از شروع بازآرایی ساختاری و رهایش تدریجی انرژی ذخیره‌شده است. در روزهای پایانی، مقادیر  $\Delta H_{rel}$  به مقدار نمونه as-cast نزدیک می‌شوند و نشان‌دهنده نزدیک شدن ساختار به حالت متعادل اولیه هستند. در مجموع، تحلیل DSC نشان می‌دهد که جوان‌سازی الاستوستاتیکی یک حالت پرانرژی و ناپایدار ایجاد می‌کند که در یک بازه زمانی مشخص دچار رهایش شده و به سمت حالت پایدارتر حرکت می‌کند. این رفتار غیرخطی بیانگر آن است که فرآیند جوان‌سازی گذرا بوده و ماده پس از یک قله انرژی در روزهای نخست، به تدریج وارد فاز با انرژی کم تر می‌شود [۴۱-۴۳].



برای تحلیل تحول ساختاری نمونه شیشه‌فلزی  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  پس از اعمال جوان‌سازی الاستوستاتیکی، از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) در مد غیرتماسی استفاده شد. خروجی‌های این آزمون شامل دو بخش بودند: تصاویر توزیع انرژی سطحی و پروفایل‌های تغییر فاز (Phase Shift). این دو دسته اطلاعات امکان بررسی هم‌زمان ناهمگنی‌های مکانیکی و تحول انرژی سطحی در مقیاس نانو را فراهم می‌کنند [۴۸-۴۴].

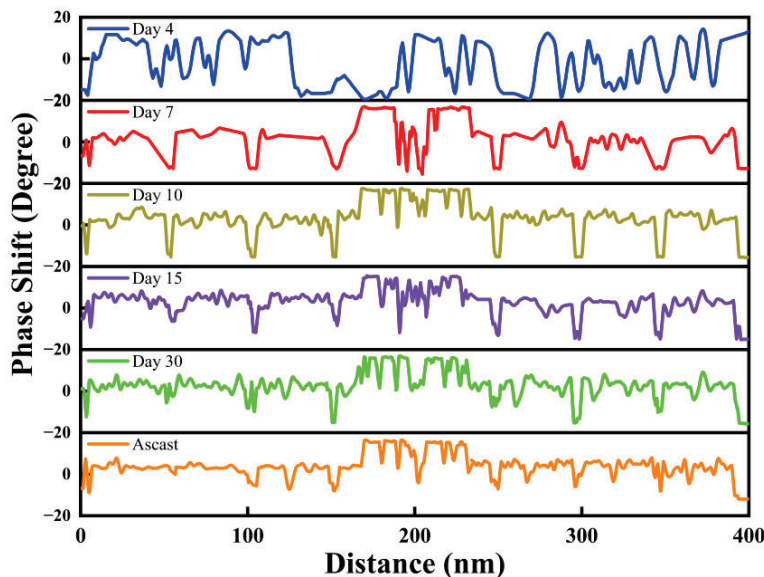
در تصاویر مربوط به توزیع انرژی سطحی (شکل ۴)، رفتار ماده در روزهای ۴، ۷، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ پس از جوان‌سازی با نمونه as-cast مقایسه شد. در روز چهارم، نقشه انرژی نشان‌دهنده حضور گسترده نواحی با انرژی‌های موضعی بالا و ناهمگنی قابل توجه است؛ وضعیتی که با ساختار پراثری و ناپایدار پس از بارگذاری الاستوستاتیکی همخوانی دارد. در روز هفتم، شدت این نواحی پراثری کاهش می‌یابد و توزیع انرژی یکنواخت‌تر می‌شود که بیانگر آغاز رهاش و بازآرایی تدریجی ساختار است. در روز دهم، الگوی انرژی هنوز ناهمگن است اما نسبت به روز چهارم نظم بیشتری دارد. در روز پانزدهم، نواحی پراثری به‌طور چشمگیری کاهش یافته‌اند و سطح بیشتر به حالت پایدار نزدیک شده است. نهایتاً در روز سی‌ام، نقشه انرژی تقریباً یکنواخت و مشابه نمونه as-cast مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تکمیل رهاش و رسیدن ماده به حالت شبه‌تعادلی اولیه است [۴۹ و ۵۰].



شکل ۴- تصاویر توزیع انرژی سطحی برای نمونه در طی روزهای ۴، ۷، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ به همراه نمونه as-cast.

پس از تحلیل نقشه انرژی، برای بررسی دقیق‌تر ناهمگنی‌های موضعی و مسیر رهاش، پروفایل‌های تغییر فاز استخراج شد (شکل ۵). در روز چهارم، نمودار تغییر فاز دارای نوسانات شدید و دامنه بزرگ است، که نشان‌دهنده تنوع زیاد در پاسخ مکانیکی نقاط مختلف سطح است. در روز هفتم، این نوسانات کاهش یافته و منحنی یکنواخت‌تر می‌شود؛ نشانه‌ای از آغاز رهاش انرژی و کاهش ناهمگنی. در روز دهم، بخشی از ناهمگنی‌ها هنوز باقی است اما نسبت به روز چهارم شدت کمتری دارد و ساختار وارد مرحله انتقالی شده است. در روز پانزدهم، دامنه نوسانات به‌طور قابل توجهی کاهش یافته و پروفیل آرام‌تر می‌شود که بیانگر آزادسازی بخش عمده انرژی داخلی است. در روز سی‌ام،

منحنی تغییر فاز تقریباً یکنواخت و نزدیک به خط مبنا دیده می‌شود و مشابهت زیادی با نمونه as-cast پیدا می‌کند. این مقایسه نشان می‌دهد که نمونه جوان‌سازی شده ابتدا وارد حالت پرنرژی و ناهمگن می‌شود اما در طی زمان، با پیشرفت رهایش، به تدریج به حالت پایدار و مشابه نمونه اولیه برمی‌گردد [۵۰ و ۵۱].



شکل ۵- تصاویر پروفایل شیفت فاز برای نمونه در طی روزهای ۴، ۷، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ به همراه نمونه ascast.

### ۵.۳. نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

نتایج این پژوهش نشان داد که اعمال بارگذاری الاستواستاتیکی معادل ۹۰٪ تنش تسلیم، شیشه‌فلز  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  را در یک حالت جوان‌سازی شده و ناپایدار قرار می‌دهد که با کاهش سختی و تغییرات سطح انرژی در نانومقیاس همراه است. بررسی‌های میکروسختی‌سنجی نشان دادند که سختی ماده پس از افت اولیه، طی فرآیند پیرسازی با رفتار رهایش از نوع KWW بازیابی می‌شود و زمان مشخصه این رهایش حدود ۹-۱۰ روز است. تحلیل‌های DSC نیز وجود یک قله آنتالپی رهایش در روزهای ابتدایی را تأیید کرد که بیانگر آزادسازی تدریجی انرژی ذخیره‌شده و حرکت ساختار به سمت حالت پایدارتر است. تصاویر AFM، چه در قالب نقشه انرژی سطحی و چه در پروفایل تغییر فاز، کاهش تدریجی ناهمگنی و هموار شدن پاسخ نانومقیاس سطح را نشان دادند.

در مجموع، نتایج به‌وضوح نشان می‌دهند که جوان‌سازی الاستواستاتیکی باعث ایجاد یک حالت پرنرژی و حساس به رهایش در شیشه‌فلز می‌شود و فرآیند پیرسازی، این حالت ناپایدار را به‌صورت زمان‌مند به تعادل نزدیک می‌کند. هم‌گرایی رفتار در آزمون‌های میکروسختی و DSC بیانگر آن است که مکانیسم رهایش در این آلیاژ ماهیت ترمومکانیکی مشخص و قابل کنترل دارد. این یافته‌ها اهمیت کنترل فرآیندهای جوان‌سازی و رهایش را برای مهندسی خواص و افزایش پایداری شیشه‌فلزات حجمی برجسته می‌سازد.



1. Lee, S.-J., et al., Irreversible structural change induced by elastostatic stress imposed on an amorphous alloy and its influence on the mechanical properties. *Metals and Materials International*, 2008. **14**: p. 9-13.
2. Wang, W.-H., C. Dong, and C. Shek, Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2004. **44**(2-3): p. 45-89.
3. Greer, A., Y. Cheng, and E. Ma, Shear bands in metallic glasses. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2013. **74**(4): p. 71-132.
4. Greer, A. and Y. Sun, Stored energy in metallic glasses due to strains within the elastic limit. *Philosophical Magazine*, 2016. **96**(16): p. 1643-1663.
5. Lee, S.-C., et al., Microstructural evolution of an elastostatically compressed amorphous alloy and its influence on the mechanical properties. *Scripta Materialia*, 2008. **58**(7): p. 591-594.
6. Lee, S.-C., et al., Structural disordering process of an amorphous alloy driven by the elastostatic compression at room temperature. *Applied Physics Letters*, 2008. **92**(15).
7. Park, K.-W., et al., Plasticity of amorphous alloys assessed by their homogeneous flow rate. *Scripta Materialia*, 2009. **61**(4): p. 363-366.
8. Park, K.-W., et al., Elastostatically induced structural disordering in amorphous alloys. *Acta Materialia*, 2008. **56**(19): p. 5440-5450.
9. Lee, J.-C., Calorimetric study of  $\beta$ -relaxation in an amorphous alloy: An experimental technique for measuring the activation energy for shear transformation. *Intermetallics*, 2014. **44**: p. 116-120.
10. Ke, H., et al., Homogeneous deformation of metallic glass at room temperature reveals large dilatation. *Scripta Materialia*, 2011. **64**(10): p. 966-969.
11. Samavatian, M., et al., Inherent relation between atomic-level stresses and nanoscale heterogeneity in Zr-based bulk metallic glass under a rejuvenation process. *Physica B: Condensed Matter*, 2020. **595**: p. 412390.
12. Sohrabi, S., et al., Rejuvenation by compressive elasto-static loading: The role of static stress on a Zr-based metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023. **933**: p. 167715.
13. Cui, J., et al., Rejuvenation-to-Relaxation Transition Induced by Elastostatic Compression and Its Effect on Deformation Behavior in a Zr-Based Bulk Metallic Glass. *Metals*, 2022. **12**(2): p. 282.
14. Kansy, J., Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1996. **374**(2): p. 235-244.
15. Biganeh, A., et al., Positron Annihilation Lifetime and Doppler Broadening Spectroscopy of polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020. **166**: p. 108461.
16. Flores, K., et al., Characterization of free volume in a bulk metallic glass using positron annihilation spectroscopy. *Journal of materials research*, 2002. **17**(5): p. 1153-1161.
17. Vallery, R., et al., Characterization of fatigue-induced free volume changes in a bulk metallic glass using positron annihilation spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 2007. **91**(26): p. 261908.



18. Yano, T., et al., Relaxation and crystallization behavior of the Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub> metallic glass. *Materials transactions*, 2005. **46**(12): p. 2886-2892.
19. Asoka-Kumar, P., et al., Chemical ordering around open-volume regions in bulk metallic glass Zr 52.5 Ti 5 Al 10 Cu 17.9 Ni 14.6. *Applied Physics Letters*, 2000. **77**(13): p. 1973-1975.
20. Ma, Y., et al., Nanoindentation study of size effect on shear transformation zone size in a Ni–Nb metallic glass. *Materials Science and Engineering: A*, 2015. **627**: p. 153-160.
21. Sun, Y., A. Concustell, and A.L. Greer, Thermomechanical processing of metallic glasses: extending the range of the glassy state. *Nature Reviews Materials*, 2016. **1**: p. 16039.
22. Sohrabi, S., et al., Prominent role of chemical heterogeneity on cryogenic rejuvenation and thermomechanical properties of La–Al–Ni metallic glass. *Intermetallics*, 2019. **111**: p. 106497.
23. Sohrabi, S., et al., Rejuvenation by compressive elasto-static loading: The role of static stress on a Zr-based metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023. **933**: p. 167715.
24. Qiao, J. C., and Jean-Marc Pelletier. "Mechanical relaxation in a Zr-based bulk metallic glass: Analysis based on physical models." *Journal of Applied Physics* 112.3 (2012).
25. Evenson, Zach, et al. "X-ray photon correlation spectroscopy reveals intermittent aging dynamics in a metallic glass." *Physical review letters* 115.17 (2015): 175701.
26. Pan, J., et al. "Extreme rejuvenation and softening in a bulk metallic glass." *Nature communications* 9.1 (2018): 1-9.
27. Sun, Yi-Tao, et al. "Distinct relaxation mechanism at room temperature in metallic glass." *Nature Communications* 14.1 (2023): 540.
28. Wu, Zhen Wei, et al. "Stretched and compressed exponentials in the relaxation dynamics of a metallic glass-forming melt." *Nature communications* 9.1 (2018): 5334.
29. Das, Amlan, et al. "Stress breaks universal aging behavior in a metallic glass." *Nature communications* 10.1 (2019): 5006.
30. Cui, Jingxian, et al. "Rejuvenation-to-relaxation transition induced by elastostatic compression and its effect on deformation behavior in a Zr-based bulk metallic glass." *Metals* 12.2 (2022): 282.
31. Slipenyuk, A., and J. Eckert. "Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> metallic glass." *Scripta materialia* 50.1 (2004): 39-44.
32. Qiao, J. C., and Jean-Marc Pelletier. "Enthalpy relaxation in Cu<sub>46</sub>Zr<sub>45</sub>Al<sub>7</sub>Y<sub>2</sub> and Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> bulk metallic glasses by differential scanning calorimetry (DSC)." *Intermetallics* 19.1 (2011): 9-18.
33. Mitrofanov, Yu P., et al. "Towards understanding of heat effects in metallic glasses on the basis of macroscopic shear elasticity." *Scientific reports* 6.1 (2016): 23026.
34. Greer, A. L., and Y. H. Sun. "Stored energy in metallic glasses due to strains within the elastic limit." *Philosophical Magazine* 96.16 (2016): 1643-1663.
35. Ding, G., et al. "Ultrafast extreme rejuvenation of metallic glasses by shock compression." *Science advances* 5.8 (2019): eaaw6249.
36. Laws, Kevin J., Davide Granata, and Jörg F. Löffler. "Alloy design strategies for sustained ductility in Mg-based amorphous alloys–Tackling structural relaxation." *Acta Materialia* 103 (2016): 735-745.



37. Wen, Ping, ZuoFeng Zhao, and WeiHua Wang. "Physical aging in Zr46. 75Ti8. 25Cu7. 5Ni10Be27. 5 typical bulk metallic glass manifested as enthalpy relaxation." *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy* 51.4 (2008): 356-364.
38. Zeng, J. F., et al. "On the use of atomic force microscopy for structural mapping of metallic-glass thin films." *Intermetallics* 44 (2014): 121-127.
39. Zhu, F., et al. "Intrinsic correlation between  $\beta$ -relaxation and spatial heterogeneity in a metallic glass." *Nature communications* 7.1 (2016): 11516.
40. Lu, Y. M., et al. "Structural signature of plasticity unveiled by nano-scale viscoelastic contact in a metallic glass." *Scientific reports* 6.1 (2016): 29357.
41. Lu, Wenting, et al. "Structural heterogeneity and plasticity of a Zr-based metallic glass modulated by high-temperature deformation." *Journal of Applied Physics* 135.19 (2024).
42. Wang, Neng, et al. "Chemical variation induced nanoscale spatial heterogeneity in metallic glasses." *Materials Research Letters* 6.12 (2018): 655-661.
43. Garcia, Ricardo, and Jaime R. Tejedor. "Advances in nanomechanical property mapping by atomic force microscopy." *Nanoscale advances* (2025).
44. Riechers, Birte, et al. "On the elastic microstructure of bulk metallic glasses." *Materials & Design* 229 (2023): 111929.
45. Fan, Yue, Takuya Iwashita, and Takeshi Egami. "Evolution of elastic heterogeneity during aging in metallic glasses." *Physical Review E* 89.6 (2014): 062313.
46. Rashidi, Reza, et al. "Annealing-dependent elastic microstructure in a Zr-based metallic glass." *Scripta Materialia* 255 (2025): 116380.
47. Burgess, Jacob AJ, et al. "Nanoscale Structure, Dynamics, and Aging Behavior of Metallic Glass Thin Films." *Scientific Reports* 6.1 (2016): 30973.
48. Thanawan, S., et al. "Origin of phase shift in atomic force microscopic investigation of the surface morphology of NR/NBR blend film." *Ultramicroscopy* 109.2 (2009): 189-192.
49. Decheng, Tian, et al. Effect of structural relaxation of metallic glasses on positron annihilation parameters. No. IC--87/159. 1987.
50. Nagel, C., et al. "Positron-annihilation studies of free-volume changes in the bulk metallic glass Zr 65 Al 7.5 Ni 10 Cu 17.5 during structural relaxation and at the glass transition." *Physical review B* 60.13 (1999): 9212.
51. Abo-Elvoud, M. "Positron annihilation study of structural relaxation and crystallization in a metallic glass Al80Fe8Mo7Ni5 alloy." *Journal of Applied Physics* 113.14 (2013).

## بهینه‌سازی ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیوم ۶۰۸۲ با هدف کاهش فازهای بین‌فلزی مخرب و جدایش میکروساختاری با استفاده از طراحی مخلوط و محاسبات ترمودینامیکی

نام و نام خانوادگی علی بهرامی<sup>۱</sup>، مهدی غفاری فرید<sup>۲</sup>، محمد حبیبی پارسا<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی ارشد مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه تهران

۲- دانشجوی ارشد مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه تهران

۳- هیئت علمی دانشکده مواد و متالورژی دانشگاه تهران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله : bahramia789@gmail.com

### چکیده

آلیاژهای آلومینیوم به‌طور گسترده‌ای در صنایع مختلف نظیر خودروسازی، ساخت‌وساز، تولیدات مکانیکی و کشتی‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. روند جایگزینی قطعات فولادی با آلیاژهای آلومینیوم با استحکام بالا، به‌ویژه در راستای سبک‌سازی در صنعت، اهمیت روزافزونی یافته است. کاربرد این آلیاژها در قطعات ساختاری خودرو نظیر بدنه، شاسی، چرخ‌ها و فلنج‌ها در حال افزایش است. آلیاژ آلومینیوم ۶۰۸۲، که متعلق به سری Al-Mg-Si است، به‌دلیل ویژگی‌هایی همچون استحکام متوسط، چقرمگی خوب، مقاومت عالی در برابر خوردگی و قابلیت جوشکاری، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. این آلیاژ به‌واسطه عملیات حرارتی T6 (شامل محلول‌سازی و پیرسختی) قابلیت تقویت دارد [۲، ۳]. در این راستا، بهبود خواص مکانیکی آلیاژ ۶۰۸۲، به‌ویژه در فرآیندهایی مانند ریخته‌گری تحت فشار، به شدت تحت تأثیر ریزساختار اولیه و کنترل دقیق فازهای ثانویه قرار دارد. ترکیب شیمیایی، به‌ویژه عناصر جزئی همچون Mn و Cu، تأثیرات پیچیده‌ای بر خواص این آلیاژها دارند؛ به‌عنوان مثال، عنصر Mn می‌تواند به تشکیل فاز Al(FeMn)Si کمک کند که نقش مهمی در بهبود خواص مکانیکی ایفا می‌نماید. کنترل تشکیل فازهای نامطلوب و جدایش عناصر در حین انجماد، به‌منظور جلوگیری از کاهش استحکام مکانیکی و محدودیت‌های کاربردی، ضروری است [۴، ۵]. هدف اصلی این پژوهش، بهینه‌سازی ترکیب شیمیایی آلیاژ ۶۰۸۲ از دیدگاه شبیه‌سازی ترمودینامیکی به‌منظور به حداقل رساندن جدایش فاز و حذف یا کنترل فازهای ثانویه مخرب می‌باشد.



در این پژوهش، مقادیر عناصر Si، Mg، Fe، Mn و Cr در کنار پایه Al در محدوده مجاز استاندارد EN 573-3 به‌عنوان متغیرهای طراحی مخلوط در نظر گرفته شد. طراحی آزمایش‌ها با بهره‌گیری از روش Mixture Design در مازول Optimal نرم‌افزار Design-Expert انجام گرفت و ۳۲ ترکیب شیمیایی تولید گردید. منحنی‌های انجماد تعادلی و غیرتعادلی مدل Scheil-Gulliver تمامی ترکیب‌ها با استفاده از پایگاه داده ترمودینامیکی COST507 در نرم‌افزار OpenCalphad و پایگاه داده JmatPro نسخه ۷ محاسبه شد و تأثیر همزمان این عناصر بر کسر و مورفولوژی فازهای بین‌فلزی، محدوده انجماد بررسی گردید.

نتایج بهینه‌سازی نشان داد که با تنظیم دقیق ترکیب شیمیایی در محدوده مجاز استاندارد، آلیاژی با جدایش میکروساختاری کمتر و کسر فازهای مخرب  $\beta$ -Al<sub>3</sub>FeSi و  $\pi$ -Al<sub>8</sub>Mg<sub>3</sub>FeSi<sub>6</sub> پایین‌تر نسبت به ترکیب تجاری رایج ۶۰۸۲ به‌دست آمد. این آلیاژهای بهینه‌شده، امکان تولید محصول با کیفیت بالاتر از شمش‌های بازیافتی و کاهش ضایعات ناشی از ترک‌خوردگی گرم را فراهم می‌آورند.

کلمات کلیدی: آلیاژ ۶۰۸۲، طراحی مخلوط، Mixture Design، Design-Expert، انجماد غیرتعادلی، OpenCalphad.

JMatPro، جدایش میکروساختاری

## مراجع

- [۱] E. Georgantzia, M. Gkantou, and G. S. Kamaris, "Aluminium alloys as structural material: A review of research," *Engineering Structures*, vol. 227, pp. 111372, 2021.
- [۲] N. M. S. Kumar, G. K. Pramod, P. Samrat, and M. Sadashiva, "A critical review on heat treatment of aluminium alloys," *Materials Today: Proceedings*, vol. 58, pp. 71-79, 2022.
- [۳] P. Mukhopadhyay, "Alloy designation, processing, and use of AA6XXX series aluminium alloys," *International scholarly research notices*, vol. 2012, no. 1, pp. 165.۲۰۱۲, ۰۸۲
- [۴] J. Jiang, J. Cui, Y. Wang, M. Huang, J. Dong, and J. Yan, "Effect of T6 heat treatment on microstructure and mechanical properties of 6082 aluminum alloy automotive flange components formed by squeeze casting," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 912, pp. 146974, 2024.
- [۵] C. Zhang, X. Jiang, R. Zhang, X. Wang, H. Yin, X. Qu, and Z.-K. Liu, "High-throughput thermodynamic calculations of phase equilibria in solidified 6016 Al-alloys," *Computational Materials Science*, vol. 167, pp. 19.۲۰۱۹, ۲۴-

## سنتر نانوذرات کبالت به روش هیدرومتالورژی از اکسید کبالت مصرف شده در سلول های ذخیره انرژی حرارتی

مهرشاد فراهانی جوکار<sup>۱</sup>، مهدی پورعبدلی<sup>۲</sup>، عطیه سرمدی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد استخراج فلزات، دانشگاه صنعتی همدان

۲- دکتری رشته مهندسی مواد و متالورژی، عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی همدان

۳- کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی همدان

mpourabdoli@hut.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش، با هدف بازیابی و استفاده مجدد از کبالت موجود در سلول‌ها، سنتر نانوذرات فلزی کبالت از اکسید کبالت مصرف شده به روش هیدرومتالورژی و احیای شیمیایی انجام شد. ابتدا عملیات لیچینگ بر روی نمونه حاوی  $\text{Co}_3\text{O}_4$  با استفاده از اسید سولفوریک انجام گرفت و تأثیر پارامترهایی همچون دما و زمان واکنش بررسی شد. نتایج نشان داد که بیشترین بازده استخراج یون  $\text{Co}^{2+}$  (غلظت حدود پی پی ام ۹۰۰۰) در شرایط بهینه شامل دمای واکنش ۸۵ درجه سانتیگراد و زمان ۲۴۰ دقیقه حاصل می‌شود. سپس، محلول سولفات کبالت تهیه شده تحت شرایط کنترل شده و در حضور بوروهیدرید سدیم ( $\text{NaBH}_4$ ) به‌عنوان عامل احیاکننده و پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) به‌عنوان پایدارکننده سطحی، در محیط قلیایی سنتز شد. در مرحله سنتز، نسبت وزنی  $\text{NaBH}_4$  به  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  به‌عنوان پارامتر کلیدی بررسی گردید و بهترین نتایج در نسبت وزنی بوروهیدرید سدیم به سولفات کبالت برابر ۲ با pH برابر با ۱۰/۴ به‌دست آمد. مشخصه‌یابی نانوذرات سنتز شده با آزمون‌های UV-Vis، XRD، DLS، SEM و VSM انجام شد و میانگین اندازه ذرات در شرایط بهینه با DLS ۲۳/۲ نانومتر گزارش گردید.

کلمات کلیدی: اکسید کبالت، هیدرومتالورژی، لیچینگ، نانوذرات کبالت

### ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، با پیشرفت فناوری‌های ذخیره‌سازی انرژی، استفاده از ترکیبات فلزی به‌ویژه اکسید کبالت در سلول‌های ذخیره انرژی حرارتی به دلیل قابلیت انجام واکنش‌های برگشت‌پذیر اکسایش-کاهش، افزایش چشم‌گیری یافته است. با این حال، پس از چندین چرخه حرارتی، به دلیل تشکیل لایه‌های  $\text{CoO}$  و  $\text{Co}_3\text{O}_4$  در دور ذرات، سینتیک احیا و اکسیداسیون بسیار آهسته شده و اکسید کبالت مورد استفاده باید با اکسید کبالت نو جایگزین شود. لذا در این حالت، تبدیل اکسید کبالت مصرف شده به یک ماده با ارزش مثل کبالت فلزی اهمیت پیدا می‌کند. با استفاده از روش‌های بازیابی مانند هیدرومتالورژی، می‌توان اکسید کبالت را در اسید سولفوریک لیچ کرد و یون  $\text{Co}^{2+}$  وارد شده به محلول لیچینگ را به صورت کبالت فلزی رسوب داد. یون‌های کبالت را می‌توان از محلول لیچینگ با استفاده از احیاکننده‌هایی مانند بوروهیدرید سدیم در حضور پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) به روش شیمیایی تر احیا و رسوب داد. در این تحقیق در بخش فرایند لیچینگ اکسید کبالت، تأثیر دو پارامتر دما و زمان انجام واکنش و در بخش سنتز تعیین نسبت وزنی بهینه بورو هیدرید سدیم به‌عنوان عامل احیاکننده به پیش ماده حاوی کبالت (محلول سولفات کبالت) مورد بررسی قرار گرفت. نوآوری این تحقیق استفاده از اکسید کبالت مصرف شده در سیستم‌های ذخیره انرژی حرارتی برای تولید نانو ذرات کبالت است. بهره‌گیری از منابع ثانویه حاوی کبالت مانند اکسید کبالت بازیافتی از سلول‌های ذخیره انرژی حرارتی، نه تنها از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه است بلکه موجب توسعه رویکردهای مبتنی بر اقتصاد چرخشی و حفاظت از محیط‌زیست نیز می‌شود [۵-۱].

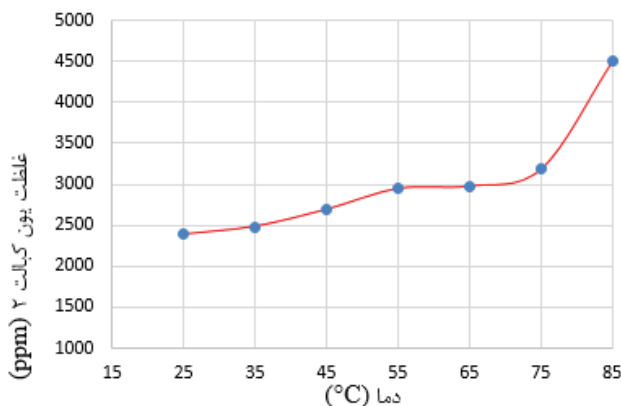
### ۲- روش پژوهش

در این تحقیق از اکسید کبالت به عنوان منبع کبالت، اسید سولفوریک به عنوان حلال، بورو هیدرید سدیم به عنوان احیا کننده و پلی وینیل پیرولیدین به عنوان پوشاننده استفاده شد. همه مواد شیمیایی دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بودند. مراحل اصلی تحقیق شامل مشخصه یابی پودر اکسید کبالت، لیچینگ اکسید کبالت در اسید سولفوریک، احیا یونهای کبالت موجود در محلول لیچینگ با بوروهیدرید سدیم در محیط گاز آرگون و در نهایت مشخصه یابی (با روش های SEM، XRD و DLS) نانو ذرات کبالت سنتز شده بود. در مرحله اول، نمونه‌ای از اکسید کبالت به کمک آنالیز XRF و XRD مورد بررسی قرار گرفت تا ترکیب شیمیایی و ساختار فازی آن تعیین گردد. برای تعیین اندازه ذرات اکسید کبالت از دستگاه شیکر و مجموعه‌ای از الک‌های استاندارد با اندازه‌های متوالی (۳۸، ۴۵، ۵۳، ۶۳، ۷۵، ۹۰، ۱۲۵، ۱۶۲ و ۳۰۰ میکرون) استفاده و d80 اکسید کبالت برابر با ۱۰۰ میکرون تعیین شد. در مرحله سوم، طراحی آزمایش‌ها به صورت منطقی، گام‌به‌گام و با رویکرد تغییر یک متغیر در هر مرحله انجام و فاکتورهایی چون دما و زمان واکنش در شرایط مختلف بررسی شدند تا شرایط بهینه برای بیشترین بازده استخراج یون  $Co^{2+}$  حاصل شود. اندازه‌گیری غلظت یون‌های کبالت در محلول لیچینگ با استفاده از روش UV-Visible انجام شد. در مرحله چهارم، محلول سولفات کبالت حاصل از لیچینگ، تحت شرایط کنترل شده و در محیط گاز آرگون با استفاده از بوروهیدرید سدیم وارد مرحله سنتز نانوذرات شد. در مرحله پنجم، نانوذرات سنتز شده با استفاده از آنالیزهای SEM، XRD، DLS و VSM مشخصه یابی شدند.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- مطالعه اثر دما بر لیچینگ اکسید کبالت

دمای واکنش یکی از عوامل مهم و تعیین کننده در فرآیند لیچینگ محسوب می‌شود، چرا که افزایش دما معمولاً باعث افزایش سرعت واکنش، کاهش ویسکوزیته محلول و بهبود انتقال جرم بین فاز جامد و مایع می‌شود. در این تحقیق جهت بررسی تاثیر دما بر بازدهی لیچینگ، آزمایش‌های لیچینگ در دماهای مختلف بین ۲۵ تا ۸۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد، در حالی که سایر پارامترها (غلظت اسید، زمان، سرعت هم‌زدن و نسبت جامد به مایع) ثابت نگه داشته شدند. تاثیر دمای لیچینگ بر غلظت یونهای حل شده در شکل ۱-۳ ارائه شده است.



شکل ۱-۳ تاثیر دمای لیچینگ بر غلظت یون  $Co^{2+}$

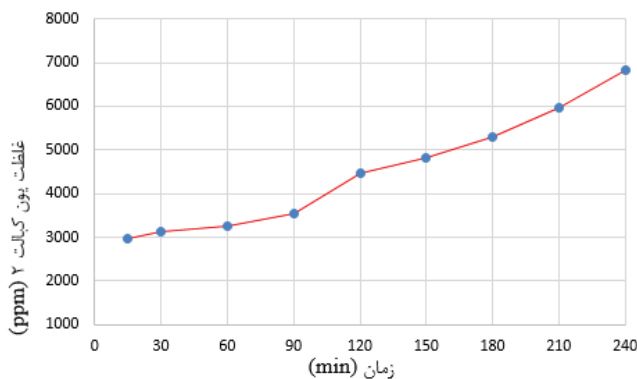
(زمان ۱۲۰ دقیقه، سرعت هم‌زدن ۵۰۰ دور در دقیقه، مولاریته اسید سولفوریک ۱ مولار و نسبت جامد به مایع ۲۰ گرم بر لیتر).

بر اساس نمودار شکل ۱-۳، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد کمترین بازده لیچینگ مشاهده شد (حدود ۲۵۰۰ ppm). با افزایش دما تا ۸۵ درجه، غلظت یون  $Co^{2+}$  به بیش از ۴۵۰۰ ppm رسید که بیشترین مقدار در بین همه این سری از آزمایشات

لیچینگ اکسید کبالت بوده است. این افزایش شدید در دماهای بالاتر ناشی از افزایش قابل توجه سرعت انحلال اکسید کبالت و بهبود واکنش با اسید سولفوریک است. بنابراین، دمای بهینه برای واکنش لیچینگ در این مطالعه، ۸۵ درجه سانتی‌گراد تعیین گردید، زیرا بیشترین بازیابی کبالت را بدون نشانه‌ای از افت یا اشباع واکنش فراهم می‌سازد [۲].

### ۳-۲- مطالعه اثر زمان بر لیچینگ اکسید کبالت

زمان تماس بین اسید و نمونه جامد یکی از پارامترهای کلیدی در فرآیند لیچینگ به‌شمار می‌آید، زیرا مستقیماً بر میزان انحلال فلز هدف اثر می‌گذارد. همان‌طور که نمودار شکل ۳-۲ اثر زمان لیچینگ را روی انحلال یون‌های کبالت نشان می‌دهد، با افزایش زمان واکنش از ۱۵ تا ۲۴۰ دقیقه، غلظت یون  $Co^{2+}$  به‌صورت پیوسته افزایش یافته است. این روند صعودی بیانگر پیشرفت تدریجی فرآیند لیچینگ و افزایش انحلال اکسید کبالت در محیط اسیدی است. بیشترین بازده واکنش در زمان ۲۴۰ دقیقه به‌دست آمد که در آن، غلظت یون  $Co^{2+}$  حدوداً به ۶۸۰۰ ppm رسید. در زمان‌های کوتاه‌تر، بخشی از اکسید کبالت همچنان در محیط باقی مانده بود و واکنش به‌طور کامل انجام نشده بود. بنابراین، زمان بهینه واکنش در این تحقیق ۲۴۰ دقیقه تعیین شد [۳].

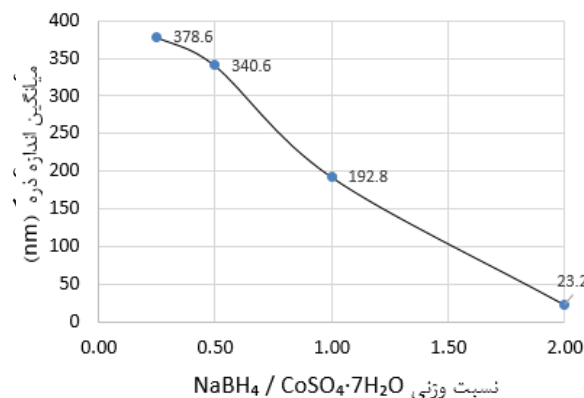


شکل ۳-۲- نمودار غلظت یون‌های کبالت نسبت به زمان در محلول لیچینگ اکسید کبالت (دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت هم‌زدن ۵۰۰ دور در دقیقه، اسید سولفوریک ۱ مولار و نسبت جامد به مایع ۲۰ گرم بر لیتر).

### ۳-۳- سنتز نانوذرات کبالت و تحلیل نتایج

در این پژوهش، نانوذرات کبالت با استفاده از محلول لیچ‌شده سولفات کبالت و عامل احیاکننده بوروهیدرید سدیم ( $NaBH_4$ ) سنتز شد. تمرکز اصلی بر بررسی اثر پارامتر کلیدی در فرآیند سنتز شامل نسبت وزنی  $NaBH_4$  به  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  بود. با تحلیل نتایج، ارتباط بین شرایط واکنش و اندازه ذرات تولیدی به‌صورت کمی بررسی گردید تا شرایط بهینه برای دستیابی به ذرات یکنواخت و با اندازه کنترل‌شده تعیین شود.

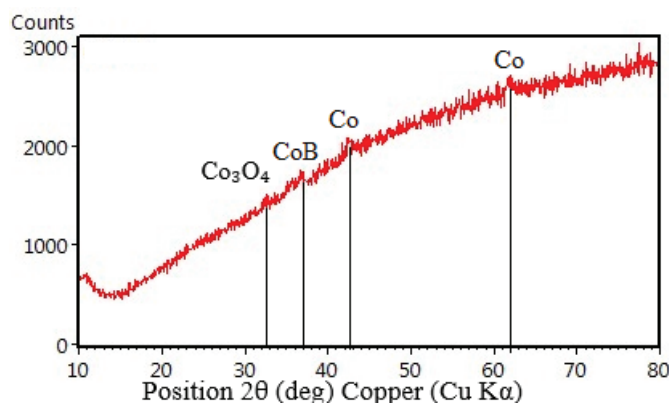
شکل ۳-۳ اثر تغییر نسبت وزنی عامل کاهنده بوروهیدرید سدیم ( $NaBH_4$ ) به نمک کبالت هفت‌آبه ( $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ) بر اندازه نهایی نانوذرات سنتز شده را توسط آزمایش DLS نشان می‌دهد. تمامی آزمایش‌ها تحت شرایط یکسان شامل pH ثابت برابر با ۱۰/۴۲ و دمای محیطی کنترل‌شده انجام گرفت و تنها متغیر مستقل، نسبت وزنی  $NaBH_4/CoSO_4 \cdot 7H_2O$  در چهار سطح مختلف (۰/۲۵، ۰/۵۰، ۱/۰۰ و ۲/۰۰) تنظیم شد. بر اساس شکل ۳-۳، با افزایش نسبت  $NaBH_4/CoSO_4 \cdot 7H_2O$  از



۰/۲۵ به ۲/۰۰، کاهش چشمگیر و پیوسته‌ای در اندازه متوسط  $379 \text{ nm}$  بوده که نشان‌دهنده واکنش ناقص و رشد زیاد در به‌ترتیب به حدود  $340 \text{ nm}$  و  $193 \text{ nm}$  کاهش یافت. در نهایت  $23 \text{ nm}$  به‌دست آمد. این روند کاهشی بیانگر آن است که افزایش رشد ذرات شده و به تولید ذرات کوچکتر با توزیع اندازه یکنواخت (فقط ۱ نانومتر) دلالت بر تشکیل ذرات بسیار هم‌اندازه دارد.

شکل ۳-۳ نمودار تغییر میانگین اندازه نانوذرات بر حسب نسبت وزنی  $\text{NaBH}_4 / \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

به‌منظور بررسی فازی و ماهیت ساختاری نانوذرات سنتز شده، آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) (شکل ۳-۴) روی نمونه‌ای که منجر به تولید نانو ذرات با اندازه کمتر از سایر آزمایش‌ها شده نتایج بهتری از نظر سایز ذرات را داده، پس از عملیات حرارتی در دمای  $700^\circ\text{C}$  به مدت  $90\text{ min}$  انجام گرفت.

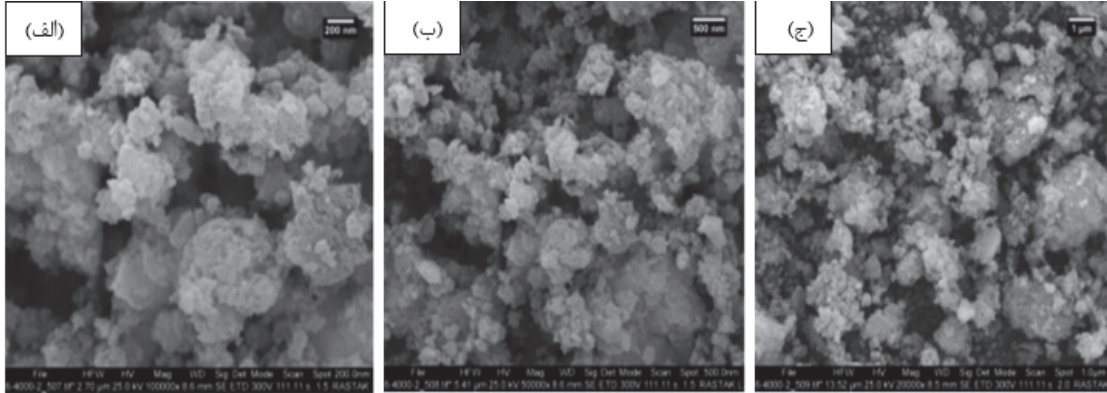


شکل ۳-۴ نتیجه آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) جهت شناسایی فازهای تشکیل دهنده نمونه‌ای که منجر به تولید نانو ذرات با اندازه کمتر از سایر آزمایش‌ها شده

به‌طور کلی، نتایج XRD نشان می‌دهند که تشکیل فازهای مختلف کبالت به شدت به شرایط سنتز از جمله نسبت عامل کاهنده  $\text{NaBH}_4$  است. در نسبت‌های پایین  $\text{NaBH}_4/\text{Co}$ ، احیای ناقص بوده و فاز اکسیدی  $\text{Co}_3\text{O}_4$  به همراه مقادیر جزئی  $\text{Co}^0$  و  $\text{CoB}$  مشاهده می‌شود، در حالی که با افزایش نسبت  $\text{NaBH}_4$ ، احیای کامل‌تر شده و فازهای غالب به  $\text{Co}^0$  و  $\text{CoB}$  تبدیل می‌گردند. این یافته‌ها با نتایج آزمون DLS (شکل ۳-۳) نیز مطابقت دارند؛ به‌طوری که در نمونه‌هایی با نسبت‌های بالاتر  $\text{NaBH}_4$ ، اندازه میانگین ذرات به‌صورت قابل‌ملاحظه‌ای کاهش یافته است (از  $378\text{ nm}$  در نسبت  $0.25$  تا اندازه ذرات برابر  $23\text{ nm}$  در نسبت  $2.0$  کوچک‌تر شدن اندازه ذرات در این شرایط ناشی از افزایش نرخ جوانه‌زنی و کاهش نرخ رشد ذرات است که به تشکیل ذرات فلزی ریز و یکنواخت‌تر منجر می‌شود [۴].

به‌منظور تحلیل ریخت‌شناسی، شکل، اندازه و میزان تجمع نانوذرات کبالت سنتز شده، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نمونه‌ای از محصولات سنتز شده در شرایط قبل و پس از عملیات حرارتی آزمایشی که منجر به تولید نانو ذرات با اندازه کمتر از سایر آزمایش‌ها شده انتخاب شد تا تأثیر نسبت وزنی عامل کاهنده  $\text{NaBH}_4$  به  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  بر مورفولوژی ذرات به‌طور دقیق مورد بررسی قرار گیرد. علاوه بر آن، برای نمونه سنتز شده در آزمایشی مذکور، نقشه‌برداری عنصری

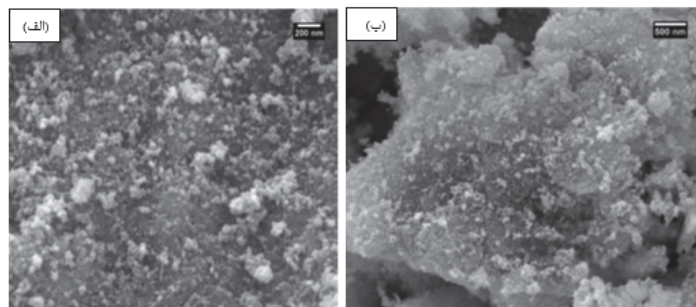
(Elemental Mapping) با روش پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) نیز انجام شد تا یکنواختی توزیع عناصر و خلوص ترکیب نهایی بررسی گردد. این داده‌ها در ادامه ارائه شده و در کنار تصاویر SEM تحلیل می‌گردند [۵].



شکل ۳-۵ تصاویر SEM نانوذرات کبالت سنتز شده نمونه ای که منجر به تولید نانو ذرات با اندازه کمتر از سایر آزمایش ها شده قبل از عملیات حرارتی . (الف) با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ برابر و مقیاس ۲۰۰ نانومتر (ب) با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر و مقیاس ۵۰۰ نانومتر (ج) با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر و مقیاس ۱ میکرومتر

تصاویر SEM مربوط به نانوذرات کبالت سنتز شده در آزمایشی که منجر به تولید نانو ذرات با اندازه کمتر از سایر آزمایش ها شده (شکل ۳-۵ الف تا ج)، نشان می‌دهد که نانوذرات کبالت سنتز شده در این شرایط دارای مورفولوژی عمدتاً نامنظم و پلی‌گونال هستند و تمایل به تجمع دارند. این تجمع منجر به تشکیل خوشه‌ها و توده‌هایی در مقیاس میکرومتری شده است، اگرچه واحدهای سازنده اصلی در مقیاس نانومتری قرار دارند. این میزان از تجمع می‌تواند بر خواص نهایی نانوذرات، به ویژه در کاربردهایی که سطح ویژه بالا یا پراکندگی یکنواخت ضروری است، تأثیر منفی بگذارد. بهینه‌سازی دقیق‌تر پارامترهای واکنش و بررسی عوامل پایدارکننده مؤثرتر ممکن است برای کاهش این تجمع ضروری باشد.

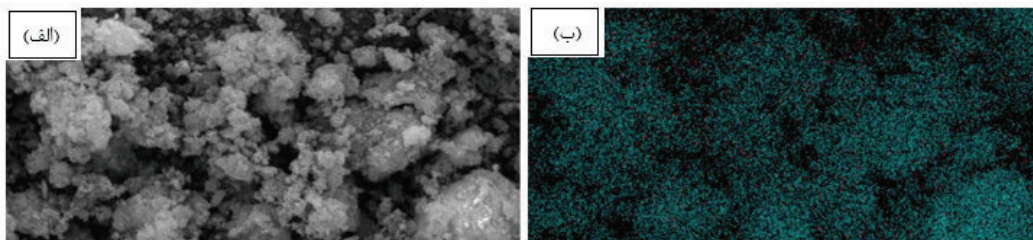
تصاویر SEM از نانوذرات کبالت سنتز شده از آزمایش مذکور پس از انجام عملیات حرارتی (۹۰ دقیقه در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر گاز نیتروژن) (شکل ۳-۶ الف تا ج) تغییرات قابل توجهی را در مورفولوژی و اندازه نسبت به نمونه قبل از عملیات حرارتی نشان می‌دهند: برخلاف ذرات ریزتر و متجمع شده قبل از عملیات حرارتی، نانوذرات پس از حرارت‌دهی به نظر می‌رسد که رشد کرده و بزرگ‌تر شده‌اند. این پدیده در مقیاس‌های مختلف تصاویر قابل مشاهده است، به خصوص در بزرگنمایی‌های پایین‌تر که توده‌های بزرگ‌تر و متراکم‌تری را نشان می‌دهد. ذرات بزرگ‌تر و ساختارهای متراکم‌تری مشاهده می‌شوند که حاکی از پدیده تف‌جوشی (sintering) در دمای بالا است. این رشد ذرات منجر به کاهش تعداد نانوذرات مجزا و تشکیل توده‌های بزرگ‌تر و کاملاً به هم پیوسته می‌شود. این پدیده برای فلزات نانو در دماهای بالا معمول است، زیرا انرژی سطحی بالا باعث تمایل ذرات به کاهش مساحت سطح کل از طریق ادغام می‌شود.



شکل ۳-۶ تصاویر SEM نانوذرات کبالت سنتز شده از آزمایشی که منجر به تولید نانو ذرات با اندازه کمتر از سایر آزمایش‌ها شده پس از عملیات حرارتی (۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۹۰ دقیقه، تحت گاز نیتروژن) (الف) با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ برابر و مقیاس ۲۰۰ نانومتر (ب) با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر و مقیاس ۵۰۰ نانومتر (ج) با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر و مقیاس ۱ میکرومتر

در تصویر، شکل کروی کلاسیک برای نانوذرات به‌وضوح قابل مشاهده نیست، اما ساختار یکنواخت سطح نمونه نشان‌دهنده‌ی تشکیل ذراتی هم‌اندازه و به‌صورت فشرده در کنار یکدیگر است. این یکنواختی موضعی ممکن است با نتایج آزمون DLS، که اندازه میانگین ذرات را حدود ۲۰ نانومتر گزارش کرده بود، هم‌راستا باشد، اگرچه خود تصویر توان تفکیک چنین اندازه‌ای را ندارد. همچنین در هیچ ناحیه‌ای از تصویر، شواهدی از تجمع ذرات، ساختارهای سوزنی یا کریستال‌های بزرگ‌تر مشاهده نمی‌شود. این موضوع نشان‌دهنده‌ی این است که حتی اگر ذرات پس از سنتز به یکدیگر چسبیده باشند، تجمع در مقیاس بزرگ اتفاق نیفتاده و محصول نهایی از نظر بافت، تا حدودی همگن باقی مانده است. این موضوع می‌تواند ناشی از حضور مؤثر عامل پایدارکننده PVP در طول سنتز باشد. در مجموع، تصاویر SEM از نانوذرات کبالت سنتز شده در آزمایشی که منجر به تولید نانو ذرات با اندازه کمتر از سایر آزمایش‌ها شده، حاکی از تشکیل نانوذرات با مورفولوژی نامنظم است که تمایل بسیار شدیدی به تجمع گسترده در مقیاس میکرومتری از خود نشان می‌دهند. اگرچه واحدهای سازنده اصلی این توده‌ها در ابعاد نانومتری قرار دارند، اما ساختار نهایی به دلیل تجمع، یکپارچگی نانومتری خود را از دست داده و به صورت توده‌های بزرگ و ناهمگون ظاهر شده است. این یافته‌ها بر ضرورت اعمال راهکارهای مؤثرتر جهت کنترل فرایند تجمع و دستیابی به ذرات با پراکندگی بهتر در سنتزهای آتی تأکید می‌کنند.

برای تکمیل بررسی ساختار و ترکیب نانوذرات سنتز شده، مطابق شکل ۳-۷ از آنالیز نقشه‌برداری عنصری (Elemental Mapping) به روش پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. این آنالیز به‌منظور بررسی یکنواختی توزیع عناصر در سطح نانوذرات و تأیید حضور مؤثر عنصر کبالت در ساختار انجام گردید. نقشه‌برداری با استفاده از نرم‌افزار EDAX TEAM و در ناحیه مشخصی از نمونه تهیه شد. در تصاویر حاصل، نقشه‌های جداگانه‌ای برای دو عنصر کبالت (Co) و بور (B) ارائه شده‌اند. نتایج به‌دست آمده از این نقشه‌ها در ادامه مورد تحلیل قرار گرفته‌اند:





شکل ۳-۷ تصاویر نقشه‌برداری عنصری (EDS) برای بررسی یکنواختی توزیع عناصر و تأیید حضور کبالت در نانوذرات سنتز شده نمونه ای که منجر به تولید نانو ذرات با اندازه کمتر از سایر آزمایش‌ها شده.

(الف) تصویر ناحیه انتخاب‌شده از نمونه - (ب) نقشه‌برداری عنصری به روش EDS با نرم‌افزار EDAX TEAM

■ رنگ قرمز: عنصر بور (B) | ■ رنگ آبی: عنصر کبالت (Co)

## ۴- مراجع

- 1- Gao, H., Liu, S., Li, Y., Conte, E., & Cao, Y. (2017). A critical review of spinel structured iron cobalt oxides based materials for electrochemical energy storage and conversion. *Nanomaterials*, 7(11), 370.
- 2- Abbruzzese, C., Vegliò, F., & Ubaldini, S. (1995). Process optimization in hydrometallurgical treatment of spent cobalt-containing catalysts. *Hydrometallurgy*, 39(3), 265–284.
- 3- Biswas, R. K., Ghosh, A., & Bhattacharyya, K. K. (2009). Kinetics of leaching of cobalt from converter slag with sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 96(1–2), 72–75.
- 4- Raghavan, P., & Dai, L. (2012). Thermal stability and crystallization of Co–B amorphous alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 536, S112–S116.
- 5- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. R. (2017). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (4th ed.). Springer.

## ساخت، مشخصه‌یابی ساختاری و خواص تابش میدانی نانوسیم‌های InSb به روش نانوقالب‌گیری مکانیکی-گرمایی (TMNM)

کیانا شاکری<sup>۱</sup>، علی خادمی\*<sup>۲</sup>، علیرضا مشفق<sup>۳،۴</sup>

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران  
 ۲- استادیار، عضو هیئت علمی دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران  
 ۳- استاد، عضو هیئت علمی دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران  
 ۴- استاد، عضو هیئت علمی پژوهشکده جامع علوم و فناوری‌های همگرا، دانشگاه صنعتی شریف، تهران  
 \* آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: [khademi@sharif.edu](mailto:khademi@sharif.edu)

### چکیده

نانوسیم‌های InSb به روش نانوقالب‌گیری مکانیکی-گرمایی (TMNM) در فشار ۴۰۰ مگاپاسکال و دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۱ ساعت با استفاده از قالب آلومینیوم اکسید آندایز شده (AAO) با قطر اسمی حفرات ۱۱۰ نانومتر، ساخته شدند. تصاویر SEM نسبت طول به قطر تا حدود ۲۰ را برای نانوسیم‌ها نشان دادند. طیف‌سنجی EDS ترکیب شیمیایی اصلی InSb را تأیید کرد. آنالیز XRD ساختار بلوری زینک-بلند را با پیک غالب صفحه (۱۱۱) و ثابت شبکه ۶/۴۸ آنگستروم نشان داد. تنها یک پیک ضعیف مربوط به مقدار بسیار کم فاز سطحی  $Sb_2O_3$  مشاهده شد. خواص تابش میدانی نانوسیم‌های عمودی InSb در قالب AAO، در خلأ  $5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$  و فاصله ۴۰۰ میکرومتر بین آند و کاتد بررسی شد. این نانوسیم‌ها میدان روشن شدن  $0.497 \frac{V}{\mu m}$  در چگالی جریان  $10 \frac{\mu A}{cm^2}$  و پارامتر تقویت میدان ۷۵۲ را نشان دادند.

کلمات کلیدی: نانوسیم‌های InSb، نانوقالب‌گیری مکانیکی-گرمایی (TMNM)، تابش میدانی

### ۱- مقدمه

نیم‌رسانای InSb با گاف نواری مستقیم و کوچک  $0.17 \text{ eV}$  در دمای اتاق، تحرک پذیری الکترونی بالا ( $77000 \frac{cm^2}{V \cdot s}$ ) در دمای اتاق، جرم موثر الکترونی کم ( $0.014 m_e$ )، پارامتر  $g$  بالا (51) و برهمکنش اسپین-مدار قوی از مواد پرکاربرد در افزاره‌های نانوالکترونیکی، اپتوالکترونیکی و کوانتومی است [۱]. نانوسیم‌ها به دلیل ساختار یک‌بعدی، نسبت سطح به حجم بالا و اثر محبوس‌سازی کوانتومی، خواص نوری، الکترونیکی و تراپردی منحصربه‌فردی از خود نشان می‌دهند که آن‌ها را برای کاربردهایی مانند گسیلنده‌های تابش میدانی مناسب می‌سازد [۲]. روش نانوقالب‌گیری مکانیکی-گرمایی<sup>۱</sup> یکی از روش‌های مؤثر برای ساخت نانوسیم‌های تک‌بلوری، یکنواخت و با نسبت طول به قطر بالا است که نسبت به سایر روش‌های ساخت مزیت محسوب می‌شوند. این روش در دهه اخیر برای ساخت نانوسیم‌های فلزی، محلول‌های جامد<sup>۲</sup> و فازهای منظم<sup>۳</sup> به کار رفته است [۳-۶]. در این فرایند، ماده اولیه در دماهای بالاتر از نصف دمای ذوب ( $T > 0.5T_m$ ) و تحت فشار بیش از ۱۰۰ مگاپاسکال، به درون قالبی با حفرات نانومتری شکل‌گیری می‌شود و رشد از طریق پخش اتمی در فصل مشترک بین قالب و ماده اولیه صورت می‌گیرد. بازآرایی دانه‌ها در پایه نانوسیم سبب تشکیل ساختار تک‌بلوری با جهت رشد یکنواخت می‌شود [۷].

<sup>1</sup> Thermomechanical nanomolding (TMNM)

<sup>2</sup> Solid solutions

<sup>3</sup> Ordered phases

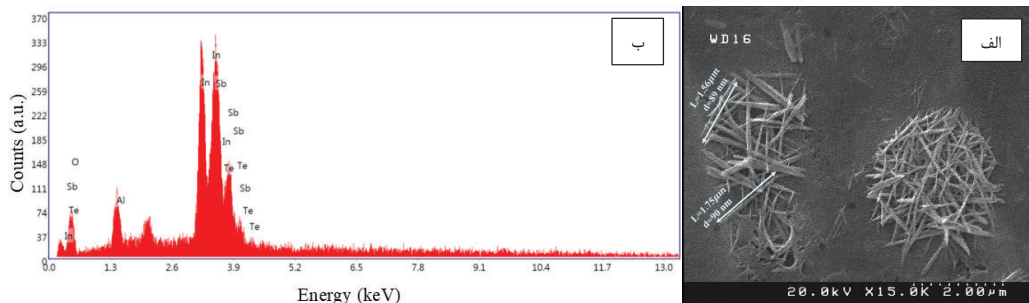
تابش میدانی پدیده‌ای کوانتومی است که طی آن الکترون‌های نزدیک به سطح فرمی، در اثر اعمال میدان الکتریکی قوی از مرتبه ده‌ها تا صدها مگاولت بر متر، از سد پتانسیل ماده تونل‌زنی می‌کنند. میدان اعمال‌شده ضخامت سد پتانسیل در فصل مشترک نیم‌رسانا-خلأ را کاهش داده و شکل آن را از مربعی به مثلثی تغییر می‌دهد، در نتیجه احتمال تونل‌زنی الکترون‌ها افزایش می‌یابد [۸]. در این تحقیق، با بهره‌گیری از روش رشد TMNM، نانوسیم‌های InSb ساخته و سپس با استفاده از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و پراش پرتو ایکس (XRD) مشخصه‌یابی شدند. همچنین خواص تابش میدانی این نانوسیم‌ها بررسی شد.

## ۲- روش پژوهش

زیرلایه InSb آلاینده شده با تلوریم با ابعاد  $3mm \times 3mm \times 0.5mm$ ، بر روی قالب آلومینیوم اکسید آندایز شده (AAO) با قطر  $5mm$ ، ضخامت  $50 \mu m$  و قطر حفره  $110 nm$  قرار داده شد و درون قالب پرس جای گرفت. قالب پرس از فولاد CK45 ساخته شده است که به دلیل مقاومت فشاری بالا، توان تحمل فشارهای در محدوده چندصد مگاپاسکال را دارد. برای تأمین دمای  $450^\circ C$ ، از کویل هیتر پیچیده‌شده به دور قالب پرس استفاده شد. دما به‌صورت تدریجی از دمای اتاق تا  $450^\circ C$  افزایش یافت و با تنظیم پارامترهای ترموستات متصل به ترموکوپل دستگاه، در این مقدار ثابت نگه داشته شد. پس از گذشت حدود یک ساعت و اطمینان از یکنواختی دمای درون و بیرون قالب، فشار با نرخ آهسته تا  $400 MPa$  افزایش یافت تا از اعمال شوک حرارتی یا مکانیکی به نمونه و قالب AAO جلوگیری شود. فرایند نانوقالب‌گیری به مدت یک ساعت در دمای ثابت  $450^\circ C$  و فشار ثابت  $400 MPa$  ادامه یافت. سپس سامانه به‌صورت تدریجی تا دمای اتاق سرد شد. خنک‌سازی آهسته به‌منظور جلوگیری از ترک‌خوردگی یا شکست قالب AAO انجام گرفت. پس از قالب‌گیری، نمونه به‌مدت ۱ ساعت در محلول KOH با غلظت ۳ مولار قرار داده شد تا قالب AAO حل و حذف شود. سپس به کمک آنالیز SEM مورفولوژی نانوسیم‌ها مورد بررسی قرار گرفت. برای شناسایی فاز بلوری و تعیین ترکیب عنصری نمونه به‌دست‌آمده، به ترتیب از آزمون‌های XRD و EDS استفاده شد. اندازه‌گیری‌های تابش میدانی با استفاده از دستگاه ساخته‌شده در آزمایشگاه و در محیط خلأ با فشار  $5 \times 10^{-8} Torr$  انجام شد [۹]. به منظور اندازه‌گیری تابش میدانی نیازی به زدایش شیمیایی و حذف AAO نیست. در این نوع آزمایش‌ها، یک پروب استوانه‌ای شکل با قطر  $1 mm$  از جنس آلومینیوم به‌عنوان آند مورد استفاده قرار گرفت و مجموعه نانوسیم‌های InSb قالب‌گیری‌شده در AAO بر روی یک زیرلایه مسی دایره‌ای با قطر  $14 mm$  به‌عنوان کاتد نصب شد. فاصله بین آند و کاتد با استفاده از میکرومتر روی  $400 \mu m$  تنظیم گردید.

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

پس از زدایش شیمیایی AAO، تصویر SEM از نمونه تهیه شد. در شکل ۱، یک نمونه از این تصویر از نانوسیم‌های InSb و طیف EDS مربوطه نمایش داده شده است.



شکل ۱: الف) تصویر SEM با بزرگنمایی  $2 \mu m$  نانوسیم‌های InSb با تراکم بالا و ب) EDS مربوطه

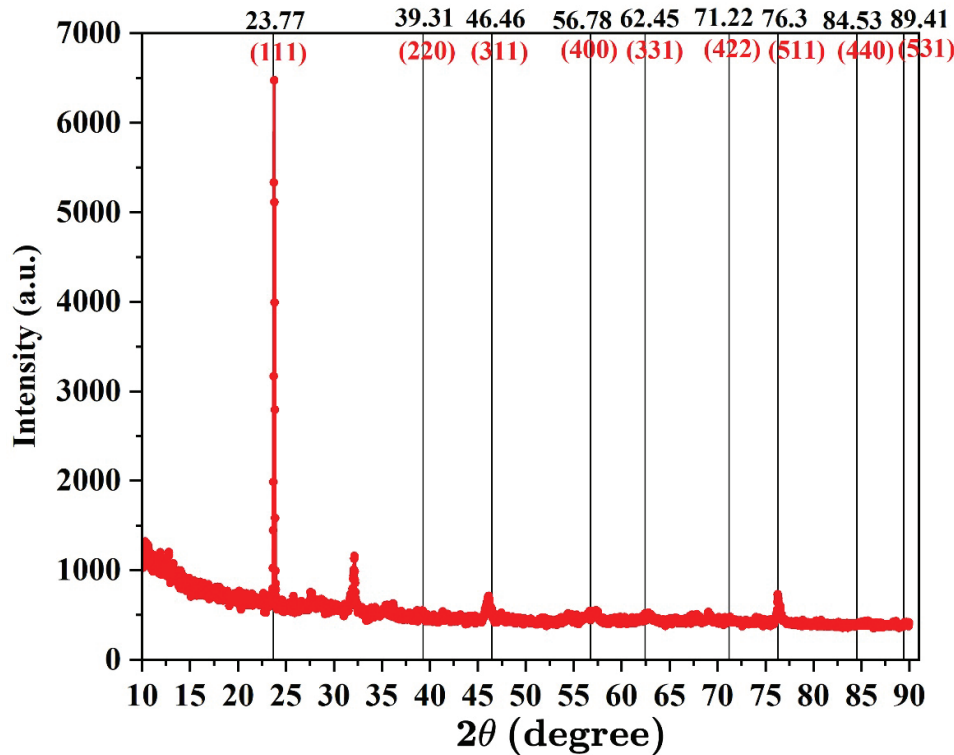


مشاهدات SEM در شکل ۱ (الف) نشان می‌دهد که نانوسیم‌های InSb با تراکم بالا رشد داده شده‌اند. قطر متوسط نانوسیم‌ها حدود  $100\text{ nm}$  برآورد می‌شود. طول نانوسیم‌ها در محدوده چند صد نانومتر تا حدود  $2\ \mu\text{m}$  است. برای مثال، دو نانوسیم اندازه‌گیری شده در شکل ۱ (الف) دارای طول‌های  $1.56\ \mu\text{m}$  و  $1.75\ \mu\text{m}$  و قطر تقریباً  $90\text{ nm}$  هستند. مشاهده می‌شود که قطر برخی نانوسیم‌ها کمی بیشتر یا کمتر است که این ناهمگنی ناشی از دامنه تغییرات قطر حفره‌های قالب AAO در حدود  $\pm 20\text{ nm}$  می‌باشد. نسبت طول به قطر نانوسیم‌های اندازه‌گیری شده نیز در حدود ۲۰ به دست می‌آید.

طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) نانوسیم‌هایی که در شکل ۱ (الف) مشاهده می‌شود، در شکل ۱ (ب) ارائه شده است و مقادیر درصد وزنی عناصر در جدول ۱ آمده است. تحلیل کمی نشان می‌دهد که نسبت وزنی In:Sb حدود ۴۶:۳۶ بوده که ترکیب شیمیایی اصلی نانوسیم‌ها را به‌عنوان InSb تأیید می‌کند؛ همچنین مقدار اندکی آلیش Te نیز مشاهده شده است. حضور مقادیر بسیار کم Al و O را می‌توان به حذف‌نشدن کامل قالب AAO نسبت داد. با این حال نسبت وزنی Al و O با نسبت استوکیومتری  $Al_2O_3$  مطابقت کامل نداشته و لایه‌های سطحی اکسیدی یا آلودگی سطح می‌توانند در این مقادیر سهم داشته باشند.

جدول ۱- درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده مربوط به آنالیز EDS شکل ۱

عنصر	درصد وزنی (%)
O	5.7
Al	7.6
In	46.2
Sb	35.6
Te	4.9
مجموع	100



شکل ۲- الگوی پراش XRD نانوسیم‌های ساخته شده

شکل ۲، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوسیم‌های ساخته شده به روش TMNM را نشان می‌دهد. خطوط عمودی مربوط به پیک‌های کارت استاندارد JCPDS 06-0208 است. می‌توان مشاهده کرد که شدت پیک پراش در زاویه  $2\theta = 23.78$  نسبت به سایر پیک‌های پراش بیشتر است که نشان دهنده رشد ترجیحی نانوسیم‌های InSb ساخته شده در راستای بلوری (۱۱۱) است. در پژوهشی دیگر نیز رشد ترجیحی نانوسیم‌های InSb در راستای صفحه (۱۱۱) مشاهده شده است [۱۰]. به غیر از این پیک، در زاویه  $2\theta = 46.11$  مربوط به صفحه (۳۱۱)،  $2\theta = 76.3$  مربوط به صفحه (۵۱۱) نیز مطابقت دارد که شدت آن نسبت به پیک مربوط به صفحه (۱۱۱) بسیار کمتر است. یک پیک در زاویه  $2\theta = 32.14$  مشاهده می‌شود که مربوط به تشکیل مقدار جزئی از فاز سطحی  $Sb_2O_3$  است. این مقادیر به خوبی با داده‌های کارت استاندارد مربوط به ساختار مکعبی زینک بلند<sup>۴</sup> ترکیب InSb مطابقت دارد. پارامتر ثابت شبکه محاسبه شده با استفاده از شاخص میلر (۱۱۱) و فاصله بین صفحات  $3/74$  آنگستروم [۱۰]، با استفاده از رابطه (۱) به شکل زیر محاسبه می‌شود:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 6.48 \text{ \AA} \quad (1)$$

که با مقدار کارت استاندارد مطابقت دارد. از طرفی پهنای کم پیک‌ها در نصف ارتفاع (FWHM کوچک) نشان‌دهنده بلورینگی بالا در نانوسیم‌هاست.

برای بهره‌برداری از کاربردهای نانوسیم‌های InSb در حوزه نانوالکترونیک، ویژگی‌های تابش میدانی الکترونی آن‌ها بر اساس نظریه فولر-نوردهایم (F-N) که در رابطه (۲) آمده است، مورد تحلیل قرار گرفته است. طول یکنواخت، رسانایی بالا و نسبت زیاد سطح به حجم نانوسیم‌های InSb، موجب افزایش قابل توجه پارامتر تقویت میدان ( $\beta$ ) می‌شود و فرآیند تونل‌زنی الکترون به خلأ را تقویت می‌کند [۲]. از این رو این نانوساختارها گزینه‌های بسیار مناسبی برای کاربرد به‌عنوان گسیلنده‌های میدانی محسوب می‌شوند.

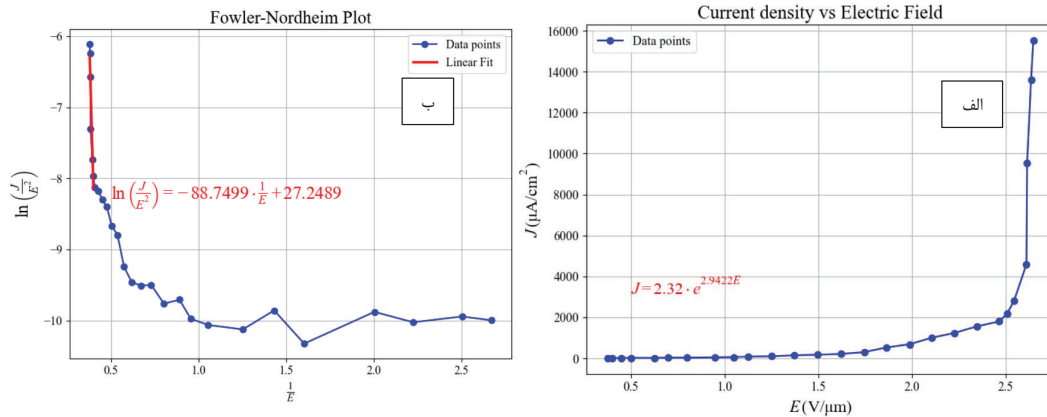
<sup>4</sup> Zinc blende

$$J = \frac{AE^2\beta^2}{\varphi} \exp\left(-\frac{B\varphi^{\frac{3}{2}}}{E}\right) \quad (2)$$

که در رابطه (۲)،  $J$  چگالی جریان،  $E$  میدان الکتریکی،  $\beta$  پارامتر تقویت میدان (معیاری از کیفیت رفتار گسیل ماده)،  $\varphi$  تابع کار ماده و  $A$  و  $B$  ثابت‌های FN به ترتیب مقادیر  $\frac{\mu A eV}{V^2}$  و  $1.56 \times 10^{-4}$  و  $6.83 \times 10^3 \frac{V}{eV^{\frac{3}{2}} \cdot \mu m}$  گزارش شده است [۱۱]. یک روش برای یافتن پارامتر  $\beta$ ، رسم نمودار FN است. برای رسم این نمودار، از دوطرف رابطه ۲ لگاریتم گرفته می‌شود.

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = \ln\left(\frac{A\beta^2}{\varphi}\right) - \left(\frac{B\varphi^{\frac{3}{2}}}{E}\right)\left(\frac{1}{E}\right) \quad (3)$$

در شکل ۳، نمودار  $J - E$  و فولر-نوردهایم مربوط به اندازه‌گیری‌های تابش میدانی از این نمونه رسم شده است. قسمت خطی نمودار  $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$  برحسب  $\left(\frac{1}{E}\right)$  که در شکل ۳ (ب) آورده شده دارای شیبی به مقدار  $-88.75$  است و  $m = -\left(\frac{B\varphi^{\frac{3}{2}}}{\beta}\right)$  است و با داشتن  $\varphi = 4.57 eV$ ، پارامتر  $\beta$  مقدار  $752$  به دست می‌آید. میدان روشن شدن (میدانی که در آن  $J = 10 \frac{\mu A}{cm^2}$  است) برابر با  $0.497 \frac{V}{\mu m}$  است.



شکل ۳: (الف) نمودار J-E و (ب) فولر-نوردهایم  $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$  برحسب  $\left(\frac{1}{E}\right)$

در این پژوهش، نانوسیم‌های InSb با استفاده از روش نانوقالب‌گیری مکانیکی-گرمایی (TMNM) به کمک قالب AAO ساخته شدند. بر اساس مشاهدات تصاویر SEM از نانوسیم‌ها نسبت طول به قطر ۲۰ با طول حدود ۲ میکرومتر و میانگین قطر ۱۰۰ نانومتر به دست آمد. آنالیز EDS نشان داد که ترکیب شیمیایی اصلی نمونه‌ها مربوط به InSb بوده و مقدار اندکی اکسیژن و آلومینیوم مشاهده شده به عدم حذف کامل قالب AAO و اکسیدشدگی سطح نسبت داده شده است. الگوی پراش XRD نیز تشکیل ساختار زینک-بلند با رشد ترجیحی در راستای صفحه (۱۱۱) را نشان داد و تنها یک پیک ضعیف مربوط به فاز اکسید سطحی  $Sb_2O_3$  مشاهده شد. بررسی تابش میدانی نشان داد که نانوسیم‌های InSb به دلیل نسبت طول به قطر بالا و کیفیت بلوری مناسب، پارامتر تقویت قابل توجه و میدان روشن‌شدن پایینی ارائه کردند که قابلیت کاربرد در تابشگرهای میدانی کم ولتاژ در فناوری‌های نانوالکترونیک را فراهم می‌کنند.



## مراجع

1. Gao, Z., et al., "Recent advances in Sb-based III–V nanowires". *Nanotechnology*, 2019. **30**(21): p. 212002.
2. Kuo, C.-H., J.-M. Wu, and S.-J. Lin, "Room temperature-synthesized vertically aligned InSb nanowires: electrical transport and field emission characteristics". *Nanoscale Research Letters*, 2013. **8**(1): p. 69.
3. Liu, N., et al., "General nanomolding of ordered phases". *Physical Review Letters*, 2020. **124**(3): p. 036102.
4. Liu, Z., N. Liu, and J. Schroers, "Nanofabrication through molding". *Progress in Materials Science*, 2022. **125**: p. 100891.
5. Duong, N.K., et al., "Nanomolding single crystalline CoIn<sub>3</sub> and RhIn<sub>3</sub> nanowires". *Physical Review Materials*, 2025. **9**(7): p. 076005.
6. Raj, A., "Thermomechanical Nanomolding: Characterization and Fabrication". 2024, Yale University.
7. Sam, Q.P., et al., "Nanomolding of Two-Dimensional Materials". *ACS Nano*, 2023. **18**(1): p. 1110–1117.
8. Giubileo, F., et al., *Field emission characteristics of InSb patterned nanowires*. *Advanced Electronic Materials*, 2020. **6**(10): p. 2000402.
9. Khademi, A., et al., *Growth and field emission study of molybdenum oxide nanostars*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(44): p. 19298–19304.
10. Singh, A.P., et al., *Structure and electronic properties of InSb nanowires grown in flexible polycarbonate membranes*. *Nanomaterials*, 2019. **9**(9): p. 1260.
11. Besra, N., S. Maity, and K.K. Chattopadhyay, *Photo tuned electron field emission from vertically aligned CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> nanorods grown in AAO template*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022. **161**: p. 110457.

## ریزساختار و خواص ذخیره‌سازی هیدروژن آلیاژ آنتروپی بالا غیرهم‌اتمی

### TiVCrFeZr

مبین مظلومی<sup>۱</sup>، حامد شاه میر<sup>۲</sup>، فرساد فرقانی<sup>۳</sup>، محمد بین اسماعیل<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
- ۲- استادیار، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
- ۳- پژوهشگر، مهندسی مواد و متالورژی، شرکت Alloyed، آکسفورد، انگلستان
- ۴- استاد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه مالزی ترنگانو، ترنگانو، مالزی

[m.mazloomi@modares.ac.ir](mailto:m.mazloomi@modares.ac.ir)

#### چکیده

یک آلیاژ آنتروپی بالا غیرهم‌اتمی با ترکیب  $Ti_{20}V_{15}Cr_{30}Fe_{25}Zr_{10}$  به کمک روش‌های محاسباتی مبتنی بر مؤلفه‌های تجربی و مدل ترمودینامیکی CALPHAD به منظور دستیابی به ماده‌ای با قابلیت جذب هیدروژن طراحی، فرآوری و مشخصه‌یابی شده است. بررسی‌های ساختاری با XRD و SEM نشان داد که آلیاژ فرآوری شده دارای ریزساختاری چندفازی شامل فازهای BCC/B2 و لاهه است و ترکیب شیمیایی و فازهای تشکیل شده با مقادیر طراحی شده همخوانی کامل دارد. آزمایش‌های هیدروژنی نشان داد که این آلیاژ بدون نیاز به فعال‌سازی، در دمای اتاق توانایی جذب سریع هیدروژن تا حدود ۱/۷ درصد وزنی را دارد و رفتار PCT این آلیاژ، جذب و واجذب پایدار و قابل بازگشت را نشان داد. نتایج به‌دست‌آمده بیانگر آن است که طراحی فازی هدفمند و ریزساختار چندجزئی این آلیاژ، شرایط مناسبی برای ذخیره‌سازی هیدروژن در دمای محیط فراهم کرده است.

کلمات کلیدی: آلیاژ آنتروپی بالا، ذخیره‌سازی هیدروژن، مهندسی ریزساختار، طراحی آلیاژ

## ۱- مقدمه

افزایش نگرانی‌های جهانی درباره بحران انرژی، آلودگی زیست‌محیطی و تغییرات اقلیمی موجب توجه روزافزون به منابع انرژی پاک شده است. در این میان، انرژی هیدروژنی به‌عنوان یک حامل انرژی پایدار با ارزش حرارتی بالا و ماهیت غیرآلاینده مطرح است. ذخیره‌سازی ایمن و کارآمد هیدروژن نقش کلیدی در تحقق اقتصاد هیدروژنی دارد که به‌طور کلی به سه روش گاز فشرده، مایع و حالت جامد انجام می‌شود. روش گازی با وجود تجاری‌سازی، با چگالی حجمی پایین و مخاطرات ایمنی همراه است، در حالی که روش مایع نیازمند شرایط کرایونیک پرهزینه است. در مقابل، ذخیره‌سازی حالت جامد مبتنی بر هیدریدهای فلزی، به دلیل چگالی حجمی بالا، ایمنی بیشتر و عملکرد در شرایط ملایم، گزینه‌ای کارآمد و امیدبخش برای ذخیره‌سازی هیدروژن محسوب می‌شود [۶-۱].

ذخیره‌سازی جامد هیدروژن شامل هیدریدهای پیچیده، هیدریدهای فلزی سبک و ترکیبات بین‌فلزی است که هر یک علی‌رغم مزایا، با محدودیت‌هایی مانند سینتیک کند، پایداری ترمودینامیکی بالا یا ظرفیت وزنی پایین مواجه‌اند [۷-۹]. در سال‌های اخیر، آلیاژهای با آنتروپی بالا به‌عنوان نسل نوین مواد ذخیره‌سازی هیدروژن معرفی شده‌اند که با ایجاد تعادل میان ظرفیت، برگشت‌پذیری و پایداری چرخه‌ای، کاستی‌های مواد سنتی را تا حد زیادی برطرف کرده‌اند [۱۰-۱۲]. این آلیاژها بر اساس ساختار بلوری به انواع BCC و لاهو تقسیم می‌شوند؛ ساختار BCC ظرفیت بالاتری فراهم می‌کند اما اغلب نیازمند فعال‌سازی و دمای واجذب بالا است [۱۳، ۱۴]. در حالی که فازهای لاهو جذب سریع و برگشت‌پذیری مناسب در دمای اتاق را نشان می‌دهند ولی ظرفیت کمتری دارند [۱۵، ۱۶]. از این رو، آلیاژهای دوفازی BCC + Laves با ترکیب مزایای هر دو فاز به گزینه‌ای کارآمد برای ذخیره‌سازی هیدروژن تبدیل شده‌اند و نمونه‌هایی از آن‌ها جذب پایدار و بدون نیاز به فعال‌سازی اولیه را گزارش کرده‌اند [۱۷، ۱۸].

بر اساس مطالعات پیشین و مباحث مطرح‌شده در بالا، ایجاد تعادل میان فازهای BCC و لاهو در آلیاژهای با آنتروپی بالا از طریق مهندسی هدفمند فازها، یک راهبرد کلیدی برای غلبه بر چالش توسعه‌ی مواد ذخیره‌سازی هیدروژن با کارایی بالا محسوب می‌شود؛ به‌ویژه برای دستیابی به ظرفیت بالا در دمای محیط بدون نیاز به فرآیند فعال‌سازی. با وجود گذشت نزدیک به دو دهه از نخستین گزارش‌ها درباره‌ی استفاده از آلیاژهای آنتروپی بالا برای ذخیره‌سازی هیدروژن، درک بنیادی ما از این آلیاژها به عنوان مواد عملکردی هنوز در مراحل اولیه قرار دارد و پتانسیل کامل آن‌ها برای کاربرد صنعتی تازه در حال آشکار شدن است. بر این اساس، مطالعه‌ی حاضر به بررسی نظام‌مند طراحی آلیاژ برای توسعه‌ی آلیاژهای آنتروپی بالا جدید بر پایه‌ی عناصر واسطه‌ای اختصاص دارد که بتوانند ظرفیت بالای ذخیره‌سازی هیدروژن را همراه با برگشت‌پذیری مناسب در دمای اتاق و بدون نیاز به فعال‌سازی فراهم کنند. در این راستا، طراحی آلیاژ شامل روش CALPHAD<sup>۱</sup> و مدل‌های تجربی<sup>۲</sup> برای آلیاژ غیر هم‌اتمی به کار گرفته شد. آلیاژ انتخاب‌شده، سپس سنتز و از نظر کسر فازی، ریزساختار، موقعیت اتم‌های هیدروژن در شبکه، و عملکرد ذخیره‌سازی هیدروژن مورد بررسی قرار گرفتند.

## ۲- روش پژوهش

برای طراحی ترکیب شیمیایی آلیاژهای مورد مطالعه، از یک رویکرد ترکیبی مبتنی بر پارامترهای تجربی و مدل ترمودینامیکی CALPHAD استفاده شد. در بخش تجربی، مقادیر پارامترهای مؤثر بر پایداری فازی و تشکیل ساختارهای چندجزئی، شامل  $\delta$ ،  $\Omega$ ،  $\Delta H_{mix}$  و  $M_d$  برای ترکیب‌های پیشنهادی محاسبه گردید. این پارامترها به‌عنوان معیارهای اولیه برای غربال‌گری و انتخاب محدوده‌های مناسب ترکیب شیمیایی به‌کار گرفته شدند. سپس، برای ارزیابی دقیق‌تر رفتار تعادلی و غیرتعادلی آلیاژها،

<sup>1</sup> Calculation Phase Diagrams

<sup>2</sup> Empirical model

کسر حجمی فازهای مختلف در دماهای گوناگون با استفاده از نرم‌افزار ترموکلیک<sup>۱</sup> و پایگاه داده مربوطه پیش‌بینی شد. تحلیل نمودارهای کسر حجمی فازها امکان شناسایی دماهای پایدارسازی فازها و برآورد ریزساختار محتمل آلیاژ را فراهم کرد و در نهایت به انتخاب ترکیب‌های بهینه برای مسیر تولید منجر شد.

آلیاژ آنتروپی بالای غیر هم‌اتمی با ترکیب  $Ti_{20}V_{15}Cr_{30}Fe_{25}Zr_{10}$  از طریق ذوب قوسی تحت خلأ<sup>۲</sup> در اتمسفر کنترل‌شده‌ی آرگون (با فشار ۶۰۰ میلی‌بار) فرآوری شد. ترکیب عنصری آلیاژ با استفاده از فلورسانس پرتو ایکس<sup>۳</sup> (XRF) به کمک دستگاه Philips PW2404 و همچنین طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس<sup>۴</sup> (EDS) از شرکت Oxford Instruments تعیین شد. ساختار بلوری و ترکیب فازی آلیاژها توسط پراش پرتو ایکس<sup>۵</sup> (XRD) به کمک دستگاه Philips X'Pert MPD، با استفاده از پرتو  $Cu\ K\alpha$  ( $\lambda=0.154056$ ) و در شرایط ۴۰ کیلو آمپر و ۴۰ میلی آمپر و در بازه زاویه‌ای  $2\theta$  از  $20^\circ$  تا  $100^\circ$  درجه بررسی شد. ریزساختارها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۶</sup> (FESEM) مدل MIRA3 TESCAN در حالت الکترون‌های برگشتی<sup>۷</sup> (BSE) مورد مطالعه قرار گرفتند. همچنین، نقشه‌برداری و توزیع عنصری با استفاده از سیستم EDS شرکت Oxford متصل به FESEM انجام شد. ویژگی‌های جذب و واجذب هیدروژن توسط دستگاه حجمی PCT-Pro Sievert's (ساخت Setaram) اندازه‌گیری شد. حدود ۲ گرم از هر نمونه در سیستم بارگذاری شد. فرآیند جذب و واجذب هیدروژن در دماهای ثابت و با استفاده از کوره الکتریکی پایش شد. پس از ایجاد خلأ دینامیکی<sup>(۱-۲)</sup> در دمای اتاق به مدت ۶۰ دقیقه و بدون هیچ‌گونه فعال‌سازی حرارتی، آلیاژها تحت آزمایش فعال‌سازی در دمای ۲۱ سانتی‌گراد و فشار ۳۰ بار قرار گرفتند. برای نمونه‌هایی که در این شرایط فعال نشدند، آزمایش سینتیکی در دمای ۱۲۰ سانتی‌گراد و فشار ۳۰ بار انجام شد.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

#### ۳-۱- پارامترهای تجربی و محاسبات ترمودینامیکی

با هدف دستیابی به آلیاژی با کسر قابل توجهی از فاز لاهه، مؤلفه‌های تجربی برای دسته‌ای از آلیاژ آنتروپی بالا غیر هم‌اتمی بر پایه آلیاژی Ti-V-Cr-Fe-Zr صورت پذیرفت. بررسی‌های نشان داد آلیاژ غیر هم‌اتمی  $Ti_{20}V_{15}Cr_{30}Fe_{25}Zr_{10}$  دارای ویژگی فوق‌الذکر است. مقادیر به‌دست‌آمده برای مهم‌ترین معیارهای تجربی در جدول ۱ برای آلیاژ مورد نظر آورده شده است. از این مؤلفه‌ها برای ارزیابی تمایل به تشکیل فازها و همچنین بررسی همخوانی بین پیش‌بینی‌های نیمه‌تجربی و نتایج مدل سازی ترمودینامیکی مبتنی بر CALPHAD استفاده شد.

<sup>1</sup> Thermo-Calc

<sup>2</sup> Vacuum arc melting

<sup>3</sup> X-ray fluorescence

<sup>4</sup> Spectrometer and energy-dispersive X-ray spectroscopy

<sup>5</sup> X-ray diffraction

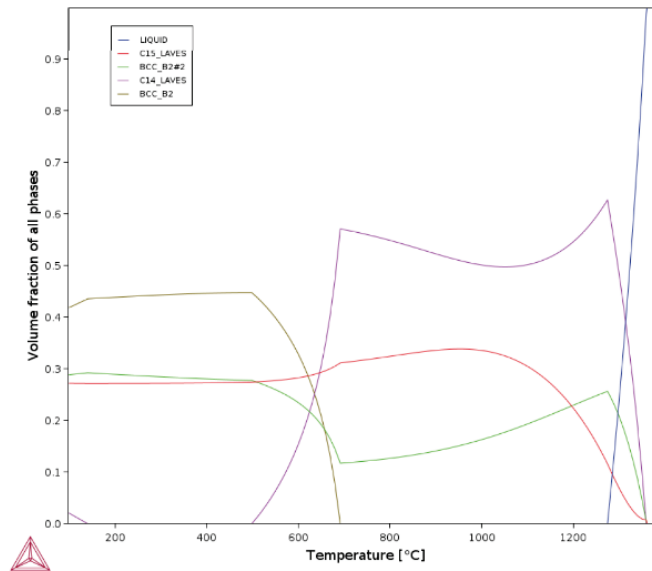
<sup>6</sup> Field emission scanning electron microscope

<sup>7</sup> Backscattered electron

جدول ۱- پارامترهای محاسبه شده برای آلیاژ فراوری شده.

آلیاژ (درصد اتمی)	$T_m(^{\circ}C)$ [CALPHAD( $^{\circ}C$ )]	$\Delta H_{mix}$ ( $KJ.mol^{-1}$ )	$\Delta S_{mix}$ ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ )	$\delta$ (%)	VEC	$\Omega$	$M_d$	$\rho$ ( $g/cm^3$ )
$Ti_{20}V_{15}Cr_{30}Fe_{25}Zr_{10}$	۱۷۶۲ [۱۰۸۸]	-۱۱/۴	۱۲/۸	۹/۱	۵/۸	۲/۳	۱/۵	۶/۶

ارزیابی ترمودینامیکی با استفاده از نرم‌افزار ترموکلیک و پایگاه داده HEA3، در چارچوب رویکرد CALPHAD، به‌منظور پیش‌بینی تغییرات کسری فازی با دما در سامانه‌های آلیاژی چندجزئی طراحی‌شده انجام شد. در این مطالعه از هر دو مدل تعادلی و شایل<sup>۱</sup> استفاده شد. مدل شایل با فرض عدم نفوذ در فاز جامد، شرایط غیرتعادلی حاکم بر انجماد را بازآفرینی می‌کند و به دلیل حذف نقش انتشار در فاز جامد، پیش‌بینی‌هایی ارائه می‌دهد که می‌تواند فاصله قابل توجهی با نتایج مدل تعادلی CALPHAD داشته باشد. از آنجا که فرآیند واقعی انجماد معمولاً میان دو وضعیت تعادلی و غیرتعادلی قرار می‌گیرد، تحلیل هم‌زمان این دو مدل تصویری جامع‌تر از رفتار فازی آلیاژها فراهم می‌سازد. نتایج حاصل (شکل ۱) نشان می‌دهد که آلیاژ آنتروپی بالا مورد بررسی، ترکیبی از فازهای محلول جامد مکعبی (B2/BCC) و فازهای بین‌فلزی نوع لاهو را در گستره وسیعی از دماها به نمایش می‌گذارند. فاز C14 دارای ساختار هگزاگونال با گروه فضایی  $P6_3/mmc$  است در حالی که فاز C15 ساختار مکعبی با گروه فضایی  $Fd\bar{3}m$  را اختیار می‌کند. مطابق پیش‌بینی ترموکلیک، در آلیاژ  $Ti_{20}V_{15}Cr_{30}Fe_{25}Zr_{10}$  در دماهای پایین به‌ویژه نزدیک دمای محیط، فاز C15 پایدار است، اما از حدود ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، تکوین فاز C14 آغاز شده و با افزایش دما، به تدریج سهم بیشتری از ریزساختار را به خود اختصاص می‌دهد تا آن که در دماهای نزدیک به سالیدوس به فاز غالب تبدیل می‌شود.



شکل ۱. تغییرات کسری فازی بر حسب دما برای آلیاژ آنتروپی بالا غیر هم اتمی TiVCrFeZr، محاسبه‌شده با استفاده از پایگاه داده HEA3 نرم‌افزار ترموکلیک.

<sup>1</sup> Scheil

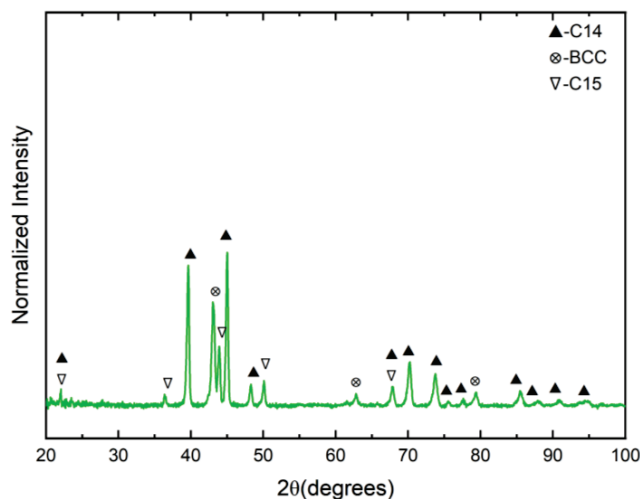
## ۳-۲- تحولات ساختاری و ریزساختاری

ترکیب شیمیایی آلیاژ  $Ti_{20}V_{15}Cr_{30}Fe_{25}Zr_{10}$  به منظور تعیین غلظت واقعی عناصر پس از فرآوری، با استفاده از روش‌های فلورسانس پرتو ایکس (XRF) و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول ۲ ارائه شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ترکیب عنصری اندازه‌گیری شده با مقادیر اسمی طراحی شده برای آلیاژ تطابق بسیار خوبی دارد که این امر نشان دهنده یکنواختی ترکیب شیمیایی و دقت بالای فرآیند ذوب است.

جدول ۲- آنالیز ترکیب شیمیایی اندازه‌گیری شده با روش‌های XRF و EDS برای آلیاژ آنترپپی بالا غیر هم اتمی TiVCrFeZr.

آلیاژ		ترکیب شیمیایی (درصد اتمی)				
		Ti	V	Cr	Fe	Zr
$Ti_{20}V_{15}Cr_{30}Fe_{25}Zr_{10}$	XRF	۱۹/۵۳	۱۲/۶۷	۳۲/۳۳	۲۴/۹۲	۱۰/۱۱
	EDS	۲۲/۹۷	۱۶/۵۹	۳۰/۳۶	۲۲/۸۳	۷/۲۴

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس آلیاژهای فرآوری شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های پراش غالب مربوط به فازهای لاهه (C14 و C15) هستند که همراه با تشکیل محلول جامد از نوع BCC/B2 دیده می‌شوند. بر اساس پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی حاصل از شبیه‌سازی‌های ترموکلیک، توزیع عناصر در هر فاز در جدول ۳ خلاصه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، فاز BCC/B2 از عنصر زیرکونیوم تهی شده و در مقابل از عناصر وانادیم و کروم غنی شده است.



شکل ۲- نمودار پراش پرتو ایکس آلیاژ آنترپپی بالا غیر هم اتمی TiVCrFeZr.

جدول ۲ پارامترهای بلوری تصحیح‌شده و کسرهای حجمی فازهای شناسایی شده را که از نتایج آزمون پراش پرتو ایکس به‌دست آمده‌اند، خلاصه می‌کند. نتایج نشان می‌دهند که کسر حجمی فاز لاهه بیشتر از فاز مکعبی (BCC/B2) است که این موضوع تطابق بسیار خوبی با هدف طراحی آلیاژ دارد. همچنین مشاهده می‌شود که پارامترهای شبکه‌ی فازهای بین‌فلزی C14 و C15 بزرگ‌تر از پارامتر شبکه‌ی فاز مکعبی هستند. پارامتر شبکه‌ی فاز مکعبی وابستگی شدیدی به ترکیب شیمیایی آلیاژ

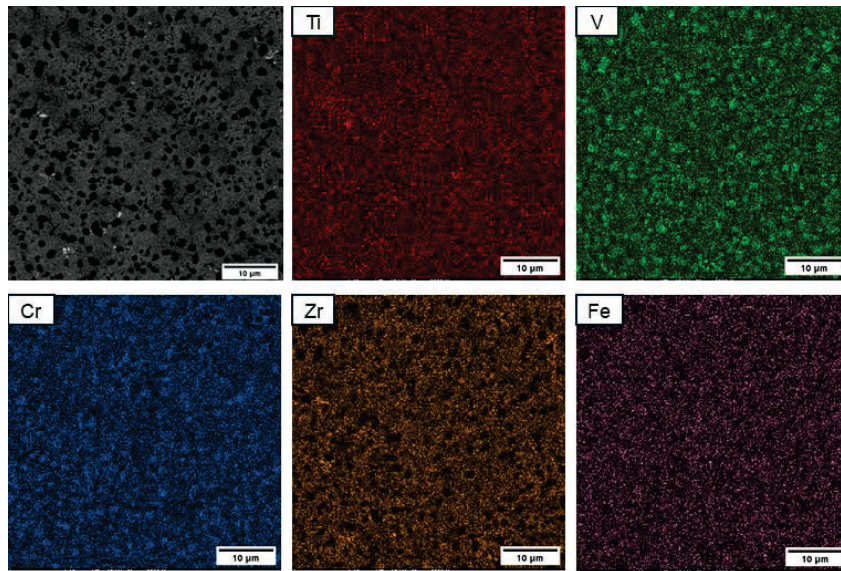
نشان می‌دهد. افزایش پارامتر شبکه در فازهای لاهه را می‌توان به غلظت بالاتر عناصر زیرکونیم (Zr) و تیتانیوم (Ti) در این فازها نسبت داد، زیرا این دو عنصر دارای شعاع اتمی بزرگ‌تری نسبت به سایر عناصر تشکیل‌دهنده هستند. علاوه بر این، مقادیر کسر فازی و پارامترهای شبکه پیش‌بینی‌شده از طریق محاسبات CALPHAD در دمای ۵ درجه زیر لیکوئیدوس<sup>۱</sup> (شکل ۱) نیز در جدول ۳ آورده شده‌اند که تطابق خوبی با نتایج تجربی XRD نشان می‌دهند.

جدول ۳- پارامتر شبکه و کسر حجمی فازها محاسبه شده آلیاژ آنتروپی بالا غیر هم اتمی TiVCrFeZr.

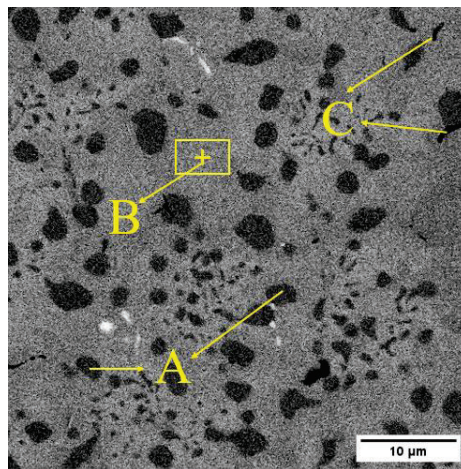
آلیاژ	فاز	XRD		CALPHAD		
		کسر حجمی (%)	پارامتر شبکه (Å)	کسر حجمی (تعادلی) (%)	کسر حجمی (شایل) (%)	پارامتر شبکه (Å)
Ti <sub>20</sub> V <sub>15</sub> Cr <sub>30</sub> Fe <sub>25</sub> Zr <sub>10</sub>	BCC/B2	۲۸/۸	a=۲/۹۴	۲۶/۷	۳۶/۶	a=۲/۹۸
	C15	۱۰/۶	a=۶/۸۵	۷۳/۲	۵/۹	a=۶/۵۹
	C14	۶۰/۵	a=۵/۱۶, c=۸/۷۱	-	۵۷/۵	-

شکل ۳ تصاویر الکترون‌های برگشتی (BSE) و نقشه‌های عنصری EDS آلیاژ Ti<sub>20</sub>V<sub>15</sub>Cr<sub>30</sub>Fe<sub>25</sub>Zr<sub>10</sub> نشان می‌دهد. ریزساختار آلیاژ شامل فاز دندریتی اولیه (ناحیه‌های خاکستری روشن) و فاز ثانویه‌ای است که در نواحی بین‌دندریتی (ناحیه‌های تیره) داخل زمینه پخش شده است. نقشه‌های عنصری حاصل از آزمون EDS نشان می‌دهند که ناحیه‌های دندریتی از عناصر Zr و Ti غنی‌تر هستند، در حالی که عناصر V و Cr در هر دو ناحیه حضور دارند اما غلظت آن‌ها در نواحی بین‌دندریتی بیشتر است. عنصر Fe نیز به صورت یکنواخت‌تری در سراسر ریزساختار توزیع شده است. شکل ۴ تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی بالا به همراه آنالیز EDS نقطه‌ای از نواحی مختلف ریزساختار را نشان می‌دهد. در جدول ۴ نیز غلظت عنصری مناطق مختلف ریزساختار را (برحسب درصد اتمی) خلاصه شده است. بر اساس تحلیل ترکیب شیمیایی، می‌توان نتیجه گرفت که ناحیه A که از عناصر Zr و Ti تهی‌تر است، به فاز محلول جامد BCC/B2 مربوط می‌شود که در زمینه‌ی آلیاژ توزیع یافته است. در مقابل، ناحیه B معرف فاز بین‌فلزی لاهه است که با غلظت بالاتر Zr مشخص می‌شود. افزایش غلظت V و Cr در نواحی BCC با نقش شناخته‌شده‌ی این عناصر به‌عنوان پایدارکننده‌های قوی فاز BCC سازگار است [۱۹]، در حالی که غنی‌شدگی Zr در فاز لاهه به دلیل تفاوت بزرگ‌تر شعاع اتمی آن با سایر عناصر است که موجب افزایش پایداری ساختاری فازهای لاهه می‌شود [۲۰].

<sup>1</sup> Liquidus



شکل ۳- تصاویر الکترون‌های برگشتی و نقشه‌های توزیع عنصری EDS آلیاژ آنتروپی بالا غیر هم اتمی TiVCrFeZr.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در حالت الکترون‌های برگشتی (BSE) آلیاژ آنتروپی بالا غیر هم اتمی TiVCrFeZr.

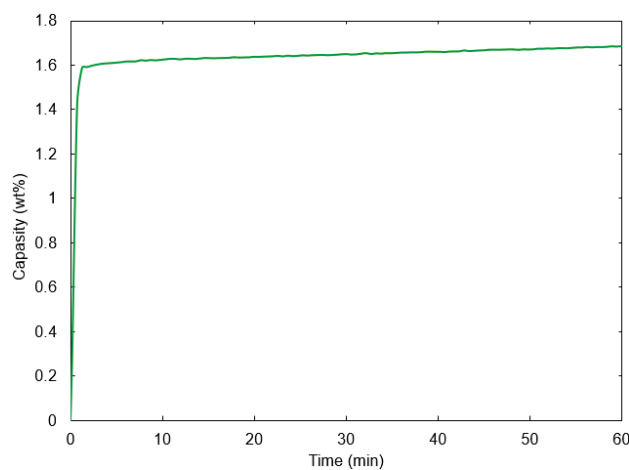
جدول ۴- ترکیب شیمیایی نقطه‌ای به‌دست‌آمده از آنالیز EDS (برحسب درصد اتمی) در نواحی مختلف ریزساختار آلیاژ آنتروپی بالا غیر هم اتمی TiVCrFeZr.

آلیاژ	نقطه	ناحیه	عناصر توزیع شده				
			Ti	V	Cr	Zr	Fe
Ti <sub>20</sub> V <sub>15</sub> Cr <sub>30</sub> Fe <sub>25</sub> Zr <sub>10</sub>	A	دندریتی	۱۳/۷۰	۳۲/۷۰	۳۹/۸۰	۰/۷۲	۱۳/۱۰
	B	بین‌دندریتی	۲۴/۸۴	۱۳/۲۳	۲۷/۵۷	۹/۰۳	۲۵/۳۳
	C	بین‌دندریتی (غنی از Ti)	۶۰/۵۴	۹/۵۶	۱۴/۲۷	۶/۰۳	۹/۵۹

یافته‌های ریزساختاری به‌دست‌آمده از تصاویر SEM و آنالیزهای EDS تطابق بسیار خوبی با نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس (XRD) و پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی نرم‌افزار ترموکلک نشان می‌دهند. این نتایج حضور و توزیع فازهای BCC/B2 و لاه را در آلیاژ آنتروپی بالا طراحی‌شده تأیید می‌کنند.

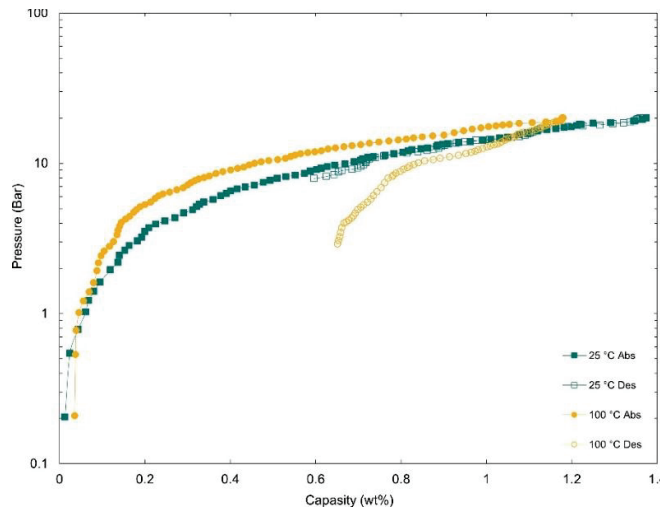
### ۳-۳- عملکرد ذخیره‌سازی هیدروژن

بررسی سینتیک جذب هیدروژن در آلیاژ Ti<sub>20</sub>V<sub>15</sub>Cr<sub>30</sub>Fe<sub>25</sub>Zr<sub>10</sub> در دمای اتاق و فشار ۳۰ بار، بدون انجام فعال‌سازی حرارتی اولیه، نشان داد که آلیاژ از رفتار جذب سریع هیدروژن برخوردار است. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، آلیاژ Ti<sub>20</sub>V<sub>15</sub>Cr<sub>30</sub>Fe<sub>25</sub>Zr<sub>10</sub> تنها در ۶۰ ثانیه به ظرفیت ۱/۷ درصد وزنی دست یافته است. در مراحل اولیه‌ی جذب (۱۰۰ ثانیه‌ی نخست)، نرخ واکنش در آلیاژ بسیار بالا بوده و مقدار جذب به ۱/۵۹ درصد وزنی ثبت شد که بخش قابل‌توجهی از ظرفیت کل جذب را تشکیل می‌دهد.



شکل ۵- نمودار سینتیک جذب هیدروژن در دمای اتاق و فشار ۳۰ بار برای آلیاژ آنتروپی بالا غیر هم اتمی TiVCrFeZr.

شکل ۶ نمودار ایزوترم جذب و واجذب هیدروژن آزمایش PCT (فشار-ترکیب-دما) را برای آلیاژ  $Ti_{20}V_{15}Cr_{30}Fe_{25}Zr_{10}$  نشان می‌دهد. با توجه به نتایج نمودار این آلیاژ در دمای اتاق مقدار  $1/38$  درصد وزنی هیدروژن را جذب و تا مقدار  $0/6$  واجذب می‌کند. اما با افزایش دما تا  $100$  درجه سانتی‌گراد مقدار جذب هیدروژن آلیاژ کاهش یافته و مقدار  $1/18$  درصد وزنی هیدروژن را جذب و تا مقدار  $0/65$  درصد وزنی هیدروژن را واجذب می‌کند.



شکل ۶- نمودار ایزوترم PCT برای آلیاژ آنتریمی TiVCrFeZr در دو دمای ۲۵ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد؛ نقاط توپر برای جذب و نقاط توخالی برای واجذب هیدروژن است.

آلیاژ  $Ti_{20}V_{15}Cr_{30}Fe_{25}Zr_{10}$  در دمای اتاق جذب هیدروژن را به‌صورت سریع، یکنواخت و بدون نیاز به هرگونه فعال‌سازی آغاز کرد. این آلیاژ در  $100$  ثانیه نخست، حدود  $1/7$  درصد وزنی هیدروژن جذب نمود و رفتار پایدار و بدون دوره نهفتگی نشان داد. نتایج آزمون PCT نیز بیانگر رفتار جذب و واجذب یکنواخت و کاملاً برگشت‌پذیر این آلیاژ است؛ به‌گونه‌ای که ظرفیت برگشت‌پذیر در دمای اتاق حدود  $0/6$  درصد وزنی ثبت شد. کاهش ظرفیت جذب در دماهای بالاتر نشان دهنده ماهیت گرمای تشکیل هیدرید است. بر اساس رابطه وانت‌هوف<sup>۱</sup> [۲۱]، افزایش دما موجب افزایش فشار تعادلی پلاتو<sup>۲</sup> شده و در فشار اعمالی ثابت، نیروی محرکه جذب کاهش می‌یابد. هرچند افزایش ملایم دما می‌تواند به بهبود نفوذ سطحی کمک کند، اما در دمای  $100$  درجه سانتی‌گراد اثر ترمودینامیکی غالب شده و مقدار جذب کاهش می‌یابد. در نمودار  $100$  درجه سانتی‌گراد، هیستریزیس<sup>۳</sup> مشخصی در آلیاژ مشاهده شد که نشان‌دهنده گذار دوفازی بین فاز فلزی و هیدرید است. این هیستریزیس حاصل انرژی کرنشی ذخیره‌شده در شبکه فلزی به دلیل انبساط حجمی قابل توجه هنگام تشکیل هیدرید است. در مرحله جذب، افزایش فشار پلاتو برای غلبه بر تنش‌های داخلی ضروری است و همین موضوع اختلاف بین پلاتوهای جذب و واجذب را ایجاد می‌کند. از دیدگاه

<sup>1</sup> Van 't Hoff

<sup>2</sup> Plateau

<sup>3</sup> Hysteresis

ریزساختاری، فاز BCC در این آلیاژ و قابلیت بالای حلالیت هیدروژن در این ساختار باعث تشکیل پایدارتر هیدرید در دماهای بالاتر و افزایش اختلاف کرنش میان شبکه فلزی و فاز هیدرید می‌شود که بروز هیس‌ترزیس را توجیه می‌کند.

تفسیر ظرفیت جذب بالا آلیاژ  $Ti_{20}V_{15}Cr_{30}Fe_{25}Zr_{10}$  را می‌توان به مجموعه‌ای از عوامل بنیادی نسبت داد، از جمله مقدار مناسب VEC، حجم شبکه بزرگ، درصد بالای فاز BCC و مرزهای ناهمدوس<sup>۱</sup> میان فازهای BCC و لاهه. مقدار VEC در این ترکیب مکان‌های انرژی پایین‌تر برای قرارگیری هیدروژن فراهم می‌کند و امکان تشکیل هیدریدهای غنی‌تر را بهبود می‌بخشد. براساس نتایج XRD (جدول ۳)، این آلیاژ دارای ثابت شبکه و حجم سلولی بزرگی است که به معنی فضای بین‌نشینی بیشتر و مسیرهای نفوذ سریع‌تر برای هیدروژن است. مرزهای ناهمدوس و نیمه‌ناهمدوس بین فازهای BCC و لاهه نیز نقش مهمی در تسریع جذب دارند. این مرزها به دلیل حجم آزاد بیشتر، به‌عنوان مسیرهای ترجیحی برای نفوذ هیدروژن عمل کرده و مکان‌های فعال برای جوانه‌زنی هیدرید محسوب می‌شوند، موضوعی که جذب سریع هیدروژن در دمای اتاق را بدون نیاز به فعال‌سازی توضیح می‌دهد [۱۱، ۲۲].

در ساختار BCC، اتم‌های هیدروژن در سایت‌های بین‌نشینی چهاروجهی<sup>۲</sup> و هشت‌وجهی<sup>۳</sup> قرار می‌گیرند. در ظرفیت‌های پایین، اشغال سایت‌های چهاروجهی ترجیح دارد و با افزایش هیدروژن، هر دو سایت قابل پر شدن هستند [۲۳]. این اشغال دوگانه می‌تواند موجب بروز اعوجاج خفیف و تشکیل فاز هیدرید تتراگونال<sup>۴</sup> شود. در حالت اشباع کامل، شبکه BCC تا حدود  $H/M \approx 2$  (معادل تقریباً ۲/۶-۲/۸ درصد وزنی) ظرفیت دارد که نمونه آن در آلیاژهای آنتروپی بالا نظیر  $TiVZrNbHf$  با دستیابی به  $H/M = 2.5$  گزارش شده است [۲۳]. در فاز C14 با ساختار  $MgZn_2$ ، هیدروژن در سه نوع سایت چهاروجهی  $A_2B_2$ ،  $AB_3$  و  $B_4$  قرار می‌گیرد که به ترتیب ۱۲، ۴ و ۱ عدد در هر واحد فرمولی  $AB_2$  دارند. پایدارترین محل‌ها سایت‌های  $A_2B_2$  هستند و نخستین بار طی جذب هیدروژن اشغال می‌شوند. اگرچه تعداد کل سایت‌های چهاروجهی ۱۷ عدد است، محدودیت‌های هندسی و اثرات بلوک‌سازی باعث می‌شود ظرفیت عملی این ساختار معمولاً به ۶-۷ اتم هیدروژن ( $H/M \approx 2$ ) یا ۲/۷-۲/۴ درصد وزنی) محدود شود. این محدوده با داده‌های تجربی موجود برای سامانه‌هایی نظیر  $TiVFeZr$  ( $H/M = 1.5$ ) و لیپوزهای C15 مبتنی بر  $ZrV_2$  نیز همخوانی دارد [۲۴].

در آلیاژ طراحی شده  $Ti_{20}V_{15}Cr_{30}Fe_{25}Zr_{10}$ ، که حاوی فازهای BCC/B2 و C14 هست، ظرفیت تئوری جذب هیدروژن را می‌توان بر اساس اشغال سایت‌های بین‌نشینی چهاروجهی در هر دو ساختار برآورد کرد. فاز BCC/B2 با فراهم کردن مسیرهای نفوذی سریع و فاز C14 با تعداد بالای سایت‌های چهاروجهی، به‌طور هم‌زمان در افزایش ظرفیت مشارکت می‌کنند. بر این اساس، حداکثر ظرفیت تئوری این آلیاژ حدود ۱/۹ درصد وزنی پیش‌بینی می‌شود. با این حال، نتایج تجربی نشان داد که ظرفیت جذب هیدروژن در آلیاژ به‌طور قابل توجهی متفاوت است. عدم اشغال کامل سایت‌های بین‌نشینی در این سامانه‌ها ناشی از ترکیبی از محدودیت‌های فیزیکی، ترمودینامیکی و سینتیکی است. مهم‌ترین عامل، برهم‌کنش دافعه بین اتم‌های هیدروژن و نیاز به حداقل فاصله جدایی ( $H-H > 1.8-2.0 \text{ \AA}$ ) است که منجر به اشغال آماری سایت‌ها و جلوگیری از رسیدن به ظرفیت تئوری می‌شود. علاوه بر این، موانع هندسی در ساختارهای لاهه نظیر اشتراک لبه‌های مثلثی تتراهدراال مانع از پر شدن کامل برخی سایت‌ها می‌گردد. اعوجاج شبکه در آلیاژهای آنتروپی بالا نیز به دلیل تفاوت شعاع اتمی عناصر، اندازه مؤثر سایت‌ها را کاهش داده و امکان

<sup>1</sup> Incoherent

<sup>2</sup> Tetrahedral

<sup>3</sup> Octahedral

<sup>4</sup> Body-centered tetragonal



اشغال سایت‌های کوچک‌تر را محدود می‌کند. در نهایت، موانع فعال‌سازی و محدودیت‌های سینتیکی مانند لایه‌های سطحی اکسید، از هیدروژن‌دار شدن کامل جلوگیری کرده و ظرفیت عملی را پایین‌تر از مقدار تئوری نگه می‌دارند.

بررسی‌ها گواهی آن است آلیاژ آنتروپی بالا  $Ti_{20}V_{15}Cr_{30}Fe_{25}Zr_{10}$  به دلیل حضور فازهای بین‌فلزی مسیره‌های نفوذی مؤثر برای هیدروژن، دارای خواص ذخیره‌سازی هیدروژن مطلوبی است. آزمون‌های ذخیره‌سازی هیدروژن نشان دادند که آلیاژ بدون نیاز به فعال‌سازی، در دمای اتاق جذب سریع و بدون دوره نهفتگی داشته و تنها در ۶۰ ثانیه به ظرفیت حدود ۱/۷ درصد وزنی رسید و رفتار برگشت‌پذیر مناسبی را در آزمون PCT ارائه داد. کاهش جذب در دماهای بالاتر نیز مطابق با رفتار گرمای تشکیل هیدرید تفسیر شد. ترکیب بهینه فازهای BCC و C14، حجم شبکه بزرگ و مرزهای بین‌فازی ناهم‌دوس از عوامل اصلی عملکرد مطلوب این آلیاژ بودند. به‌طور کلی، این نتایج نشان می‌دهد که آلیاژ آنتروپی بالا  $Ti_{20}V_{15}Cr_{30}Fe_{25}Zr_{10}$  یک نامزد قدرتمند برای ذخیره‌سازی هیدروژن در دمای اتاق بوده و می‌تواند مبنایی برای توسعه آلیاژهای پیشرفته‌تر آنتروپی بالا با قابلیت جذب سریع و برگشت‌پذیر باشد.

#### ۴- مراجع

۱. Yu, X., et al., *Recent advances and remaining challenges of nanostructured materials for hydrogen storage applications*. Progress in Materials Science, 2017. **88**: p. 1-48
۲. Somo, T.R., et al., *Hydrogen storage behaviours of high entropy alloys: a Review*. Journal of Energy Storage, 2023. **73**: p. 108969
۳. Allendorf, M.D., et al., *Challenges to developing materials for the transport and storage of hydrogen*. Nature chemistry, 2022. **14**(11): p. 1214-1223
۴. Ma, N., et al., *Large scale of green hydrogen storage: Opportunities and challenges*. International Journal of Hydrogen Energy, 2024. **50**: p. 379-396
۵. Zhang, M., et al., *A literature review of failure prediction and analysis methods for composite high-pressure hydrogen storage tanks*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(47): p. 25777-25799
۶. Usman, M.R., *Hydrogen storage methods: Review and current status*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022. **167**: p. 112743
۷. Luo, L., et al., *High-entropy alloys for solid hydrogen storage a review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2024. **50**: p. 406-430
۸. Marques, F., et al., *Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage*. Energy & Environmental Science, 2021. **14**(10): p. 5191-5227
۹. Li, X., et al., *Magnesium borohydride Mg (BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> for energy applications: A review*. Journal of Materials Science & Technology, 2023. **161**: p. 170-179
۱۰. Floriano, R., et al., *Hydrogen storage properties of new A3B2-type TiZrNbCrFe high-entropy alloy*. Energy, 2021. **46**(46): p. 23757-23766
۱۱. Dangwal, S. and K. Edalati, *Significance of interphase boundaries on activation of high-entropy alloys for room-temperature hydrogen storage*. International Journal of Hydrogen Energy, 2024. **50**: p. 626-636
۱۲. Miracle, D.B. and O.N. Senkov, *A critical review of high entropy alloys and related concepts*. Acta materialia, 2017. **122**: p. 448-511
۱۳. Li, R., et al., *High-throughput calculations for high-entropy alloys: a brief review*. Frontiers in Materials, 2020. **7**: p. 290
۱۴. Ding, Z., et al., *The integral role of high-entropy alloys in advancing solid-state hydrogen storage*. Interdisciplinary Materials, 2025. **4**(1): p. 75-108
۱۵. Floriano, R., et al., *Hydrogen storage in TiZrNbFeNi high entropy alloys, designed by thermodynamic calculations*. International journal of hydrogen energy, 2020. **45**(58): p. 33759-33770
۱۶. Sahlberg, M., et al., *Superior hydrogen storage in high entropy alloys*. Scientific reports, 2016. **6**(1): p. 36770
۱۷. Yartys, V.A. and M.V. Lototsky, *Laves type intermetallic compounds as hydrogen storage materials: a review*. Journal of Alloys and Compounds, 2022. **916**: p. 165219



- Edalati, P., et al., *Reversible room temperature hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrCrMnFeNi*. .۱۸  
.Scripta Materialia, 2020. **178**: p. 387-390
- .Zhang, Y., *High-entropy materials*. Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2019. **2**: p. 215-232 .۱۹
- Mishra, S., et al., *Formation and stability of C14 type Laves phase in multi component high-entropy* .۲۰  
.Compounds, 2020. **832**: p. 153764 alloys. Journal of Alloys and
- Cao, W., et al., *Enhanced de-/hydrogenation kinetics of a hyper-eutectic Mg<sub>85</sub>Ni<sub>15-x</sub>Ag<sub>x</sub> alloy facilitated* .۲۱  
.by Ag dissolving in Mg<sub>2</sub>Ni. Journal of Alloys and Compounds, 2022. **917**: p. 165457
- Influence of interphase boundary coherency in high-entropy materials on* ,Dangwal, S. and K. Edalati .۲۲  
.their hydrogen storage performance. Journal of Alloys and Compounds, 2025: p. 182070
- Zlotea, C., et al., *Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy*. Journal of Alloys and .۲۳  
.Compounds, 2019. **775**: p. 667-674
- Aranda, V., et al., *Hydrogen storage properties of the TiVFeZr multicomponent alloy with C14-type laves* .۲۴  
.phase structure. Intermetallics, 2023. **162**: p. 108020



# Toward Intelligent Process Control in Additive Manufacturing: Machine Learning Prediction of Melt-Pool Geometry in AlSi10Mg

Farid Gazani<sup>1</sup>, Abbas Akbarzadeh<sup>2\*</sup>

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran P.O. Box 11365-8639, Iran

\*abbasa@sharif.ir

**Abstract-** Selective laser melting (SLM) of AlSi10Mg alloys offers high design flexibility but remains limited by unpredictable melt-pool behavior affecting part quality. This study integrates numerical and data-driven approaches to forecast melt-pool dimensions under varying laser power and scan speed. A finite-element thermal model was developed in Abaqus with a user-defined laser heat source and validated against experimental results. Subsequently, machine-learning regression models were trained on simulated data to predict melt-pool width and depth with high accuracy ( $R^2 > 0.95$ ). The integrated framework enables rapid process optimization and supports adaptive control in SLM of AlSi10Mg.

**Keywords -** Additive manufacturing, AlSi10Mg, machine learning, melt-pool prediction, selective laser melting

## I. INTRODUCTION

Additive manufacturing (AM) enables the layer-wise fabrication of complex metallic parts directly from digital models, reducing material waste and design limitations associated with conventional subtractive methods [1]. Among AM techniques, selective laser melting (SLM) has become one of the most advanced processes for producing near fully dense components with tailored microstructures and high mechanical performance [2]. In SLM, the interaction between a high-energy laser beam and metallic powder induces rapid melting and solidification under extreme thermal gradients. These rapid cycles produce fine cellular-dendritic microstructures and sometimes metastable phases, which define the final mechanical and surface properties [3,4]. However, the strong nonlinearity of heat transfer, vaporization, and fluid flow leads to complex melt-pool dynamics, directly influencing porosity formation, residual stresses, and dimensional accuracy [5].

The aluminum alloy AlSi10Mg is one of the most widely studied materials for SLM because of its low density, good thermal conductivity, and high strength-to-weight ratio [6]. The presence of silicon improves flowability and reduces hot cracking, while magnesium provides solid-solution and precipitation hardening during post heat treatment [7,8]. Nevertheless, processability of AlSi10Mg remains highly sensitive to key parameters such as laser power, scanning speed, and hatch spacing, which control the energy input and melt-pool stability [9,10]. A small deviation in volumetric energy density can result in defects such as lack of fusion, keyhole porosity, or excessive surface roughness [11,12].

Therefore, an accurate prediction of melt-pool geometry is essential to achieving stable processing conditions and consistent part quality.

Finite-element (FE) and computational-fluid-dynamics (CFD) models have been widely applied to analyze laser-material interactions and melt-pool behavior in SLM [13,14]. These methods can accurately resolve the transient temperature distribution, thermal gradients, and solidification rates [15,16]. However, they are computationally expensive and not practical for large-scale parameter optimization. To address this limitation, researchers have increasingly used machine-learning (ML) techniques to establish direct correlations between process parameters and resulting melt-pool geometries [17–20]. Such data-driven models significantly reduce computational time and enable near real-time prediction of process outcomes.

Most previous studies rely solely on experimental data or overlook the physical mechanisms of heat transfer and phase change in SLM of AlSi10Mg [21]. To address this limitation, the present work integrates a validated finite-element thermal model in Abaqus/Standard with supervised ML model to predict melt-pool width and depth from laser power and scan speed. The FE model uses a moving Gaussian heat source implemented via a Fortran subroutine, and the ML model is trained on simulated datasets, forming a fast and physics-informed framework for process optimization in SLM of AlSi10Mg.



## II. MATERIALS AND METHODS

AlSi10Mg alloy powder was selected as the model material because of its proven printability and well-documented thermophysical database. The process variables of laser power (P) and scan speed (v) were varied between 150–350 W and 600–1200 mm/s, respectively, within the stable processing range identified in previous SLM studies. A three-dimensional transient thermal simulation was implemented in Abaqus/Standard to analyze the evolution of the melt pool during a single-track laser scan. The governing energy balance equation accounted for heat conduction, latent heat of fusion, and temperature-dependent material properties including thermal conductivity, specific heat, and density [۲۲].

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( K_{xx} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( K_{zz} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q \quad (1)$$

$\rho$  is the material density,  $c_p$  is the specific heat capacity,  $T$  is the temperature,  $t$  is the time,  $k_{xx}$ ,  $k_{yy}$ , and  $k_{zz}$  are the thermal conductivities in the  $x$ ,  $y$ , and  $z$  directions, respectively, and  $Q$  represents the volumetric heat generation induced by the laser.

A Gaussian surface heat source representing the laser beam was defined using a Fortran-based DFLUX subroutine that translated along the scan direction at the defined speed [۲۳].

$$q = \frac{2AP}{\pi r_0^2 \eta} \exp \left( -\frac{(x - x_c(t))^2 + (y - y_c)^2}{r_0^2} \right) \exp \left( -\frac{z}{\eta} \right) \quad (2)$$

$$x_c(t) = x_0 + vt \quad (3)$$

In this equation,  $A$  is the laser absorptivity (0.6 for AlSi10Mg powder),  $P$  is the laser power,  $v$  is the laser scanning speed,  $r_0$  is the effective laser beam radius,  $r$  is the radial distance from the laser axis, and  $\eta$  is the laser penetration depth (30  $\mu\text{m}$  for the powder bed). In Eq. (3),  $x(t)$  denotes the instantaneous coordinate of the laser beam center along the  $x$ -axis, and  $x_0$  represents its initial position at the start of the process.

Convective and radiative heat losses were applied to all exposed boundaries using coefficients of 15  $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$  and emissivity of 0.3, respectively [۲۴,۲۵].

$$-k \left( \frac{\partial T}{\partial n} \right) = \sigma \epsilon (T^4 - T_0^4) + h(T - T_0) \quad (4)$$

## III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION

The finite-element thermal simulation successfully reproduced the transient temperature evolution and melt-pool formation during single-track laser scanning of AlSi10Mg, as seen in Fig. 1a,b. The predicted melt-pool dimensions closely followed the variation of process parameters. Increasing laser power from 150 to 350 W resulted in nearly linear growth of both melt-pool width and depth, while increasing scanning speed from 600 to 1200  $\text{mm s}^{-1}$  produced the opposite effect due to reduced energy input per unit length. The maximum

where  $k$  is the thermal conductivity,  $\sigma$  is the Stefan–Boltzmann constant,  $\epsilon$  is the emissivity,  $h$  is the convective heat transfer coefficient, and  $T_0$  is the ambient temperature (298 K). The bottom surface of the substrate was assumed to be adiabatic, meaning that no heat loss occurred through this boundary.

To account for the effect of Marangoni convection, an enhanced orthotropic thermal conductivity model was applied in the liquid phase. This approach artificially increases the thermal conductivity inside the molten region to better approximate the heat transfer dynamics [۲۶]. In this model, the enhancement factors for the  $x$ ,  $y$ , and  $z$  directions ( $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$ , and  $\lambda_z$ ) were calibrated to values of 5, 10, and 5, respectively. The temperature-dependent thermal properties of both the AlSi10Mg powder and the A5083 substrate, including density, specific heat capacity, and thermal conductivity, were incorporated to improve simulation accuracy. The powder-bed porosity was set to 0.4, and the effective thermal conductivity of the porous medium was corrected using a temperature- and porosity-dependent exponential correlation, ensuring a realistic representation of the heat transfer behavior within the powder bed [۲۷,۲۸].

The verified dataset was then used to construct a predictive framework through supervised machine-learning regression. A total of 56 simulated samples, each containing input parameters ( $P$ ,  $v$ ) and output responses (melt-pool width  $W$  and depth  $D$ ), were generated. The dataset was standardized and randomly partitioned into 80% training and 20% testing sets. Two regression algorithms—Support Vector Machine (SVM) and K-Nearest Neighbors (KNN)—were implemented in Python to establish a data-driven relationship between the process parameters and melt-pool geometry obtained from the finite-element simulations. The models were trained and their performance was evaluated based on statistical indicators, including the coefficient of determination ( $R^2$ ), mean absolute error (MAE), and mean square error (MSE). Hyperparameter tuning, such as kernel type and neighbor count, was performed to identify the optimal configuration for each algorithm, ensuring a balance between prediction accuracy and generalization capability.

predicted temperature reached 1650  $^\circ\text{C}$  at 350 W and 800  $\text{mm s}^{-1}$ , exceeding the alloy's liquidus temperature (approximately 595  $^\circ\text{C}$ ) and confirming full melting within the interaction zone.

As shown in Fig. 1a,b, temperature-field contours revealed a typical tear-drop-shaped melt pool with a steeper trailing edge, consistent with Marangoni-driven convection and directional solidification behavior reported for AlSi10Mg [26,29]. The thermal gradient at the solid–liquid interface

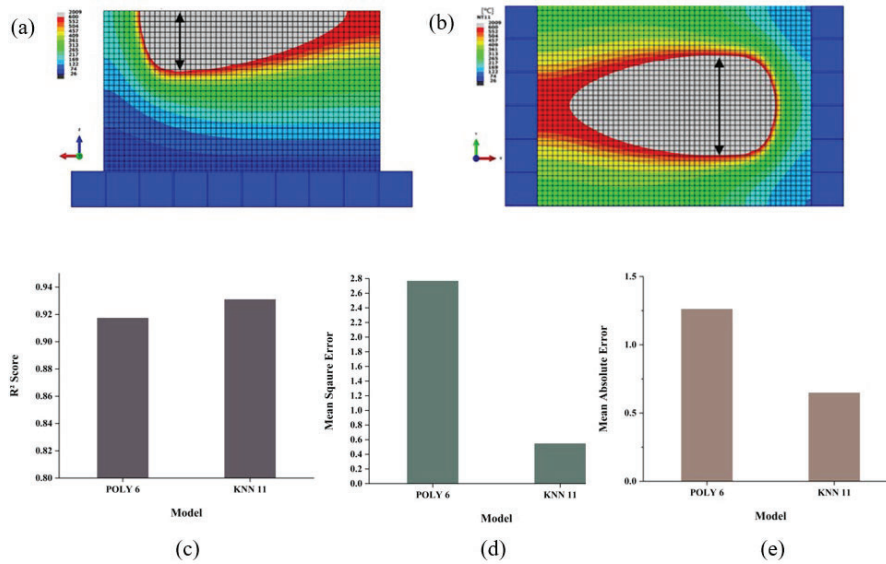


Fig. 1. (a) Cross-sectional temperature field showing melt-pool depth profile under 300 W laser power and 800 mm s<sup>-1</sup> scan speed; (b) longitudinal view of the melt-pool under 300 W laser power and 800 mm s<sup>-1</sup> scan speed; (c) comparison of determination coefficient (R<sup>2</sup>) for the two best-performing regression models—SVM (Poly<sup>6</sup>) and KNN (11); (d) mean square error (MSE) and (e) mean absolute error

reached values above 10<sup>7</sup> K m<sup>-1</sup>, leading to extremely high solidification rates and fine microstructures.

The validated thermal model thus provides reliable ground-truth data for training the machine-learning models. To verify the accuracy of the simulation, the results were compared with both experimental data and numerical findings reported in similar studies [29,30]. The close agreement observed among these datasets confirms the validity of the modeling approach and the accuracy of the assumptions employed in the simulation. Following this validation, the laser power and scanning speed were systematically varied to generate a dataset of 56 simulated cases, covering a representative range of process conditions for subsequent machine-learning analysis. This dataset captures both linear and nonlinear relationships between input parameters and melt-pool geometry, enabling subsequent evaluation of different regression algorithms under consistent physical constraints.

After comprehensive hyperparameter tuning and preliminary evaluations, the Support Vector Machine (SVM) with a sixth-degree polynomial kernel and the K-Nearest Neighbors (KNN) model with K = 11 were identified as the most accurate configurations within their respective algorithm categories. These two models were therefore selected for detailed comparison and validation against the finite-element dataset. Fig. 1c-e presents their predictive performance in terms of the coefficient of determination (R<sup>2</sup>), mean absolute error (MAE), and mean square error (MSE).

For the SVM family, several kernel types—including linear, radial basis function (RBF), and polynomial—were tested. Among them, the Poly<sup>6</sup> kernel provided the best overall accuracy, achieving R<sup>2</sup> = 0.91, MAE ≈ 1.2 μm, and MSE ≈ 2.7 μm<sup>2</sup>. The high-order polynomial kernel effectively captured nonlinear interactions between laser power and scanning speed that simpler kernels failed to represent. Nevertheless, the SVM model required higher computational time during training and showed mild underestimation of melt-pool width at elevated power levels, suggesting that its generalization capability outside the trained parameter window remains limited.

In the KNN category, optimization was conducted over neighbor counts (K = 1–25) and weighting schemes. The KNN model with K = 11 and inverse-distance weighting produced the most consistent predictions, yielding R<sup>2</sup> = 0.94, MAE ≈ 0.7 μm, and MSE ≈ 0.5 μm<sup>2</sup>. This improvement stems from the model's ability to locally interpolate nonlinear trends between process parameters without assuming any predefined function. The inverse weighting emphasized the contribution of closer samples, thereby improving accuracy in sparsely populated regions of the dataset [63].

A direct comparison confirms that KNN(11) outperformed SVM(Poly<sup>6</sup>) across all statistical metrics while maintaining significantly lower computational cost. Both models, however, successfully preserved the physical dependencies observed in simulation results, indicating strong consistency with the underlying process physics. These findings establish KNN(11) as the most reliable and computationally efficient regression



Table I. Comparison between Abaqus simulation results, experimental data from literature, and predictions of the optimized KNN model (K = 11, inverse weighting) for melt-pool width of AlSi10Mg at various process parameters.

Power (W)	Speed (mm/s)	Reference Width ( $\mu\text{m}$ )	Simulation Width ( $\mu\text{m}$ )	Reference
200	1000	240.6	242.4	[30]
250	1200	245.8	247.1	[30]
300	1500	250.4	251	[29]
350	1800	255.2	255.8	[29]
370	1600	258.9	259.4	[29]

model for predicting melt-pool geometry in SLM of AlSi10Mg.

In this work, a hybrid numerical-machine-learning framework was developed to predict melt-pool geometry in selective laser melting of AlSi10Mg. The finite-element thermal model implemented in Abaqus/Standard reproduced the temperature field and melt-pool profile with high accuracy. The dataset generated from this simulation was used to train multiple regression models, among which the KNN model (K = 11, inverse weighting) achieved the highest predictive performance.

The results presented in Table I confirm that the KNN-predicted melt-pool widths are in close agreement with both simulated and experimentally reported values across a range of laser powers (200–370 W) and scanning speeds (1000–1600 mm s<sup>-1</sup>). The model successfully captured the physical

relationship between process parameters and melt-pool geometry—larger energy input from increased laser power produced wider melt pools, while higher scanning speeds reduced the melt width. This consistency demonstrates that the ML model not only fits the data statistically but also respects the underlying process physics.

The framework significantly reduces the time required for parameter optimization compared with full numerical simulation, enabling faster process development and adaptive control. Future extensions may include additional input variables such as hatch spacing, layer thickness, or preheat temperature, and further validation using in-situ monitoring data to expand the model's generalization capability. The demonstrated accuracy and adaptability of the KNN model make it a strong candidate for integration into closed-loop control systems in laser powder bed fusion of Al-based alloys.

## REFERENCES

- [1] Sun Z, Guo W, Li L. In-process measurement of melt pool cross-sectional geometry and grain orientation in a laser directed energy deposition additive manufacturing process. *Opt Laser Technol* 2020;129:106280. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106280>.
- [2] Khanzadeh M, Chowdhury S, Marufuzzaman M, Tschopp MA, Bian L. Porosity prediction: Supervised-learning of thermal history for direct laser deposition. *J Manuf Syst* 2018;47:69–82. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmsy.2018.04.001>.
- [3] Manente A, Timelli G. Optimizing the Heat Treatment Process of Cast Aluminium Alloys, 2011.
- [4] Polmear IJ. Aluminium Alloys – A Century of Age Hardening., *Mater Forum* 2004;28:1–14.
- [5] Sharma SK, Grewal HS, Saxena KK, Mohammed KA, Prakash C, Davim JP, et al. Advancements in the Additive Manufacturing of Magnesium and Aluminum Alloys through Laser-Based Approach. *Materials (Basel)* 2022;15. <https://doi.org/10.3390/ma15228122>.
- [6] Wimmer A, Lehmann M, Schuler A, Zaeh MF. Analysis of the phase transformation of AlSi10Mg during Laser Powder Bed Fusion. *Procedia CIRP* 2020;94:177–81. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.09.034>.
- [7] Dash SS, Chen D. A Review on Processing–Microstructure–Property Relationships of Al-Si Alloys: Recent Advances in Deformation Behavior. *Metals (Basel)* 2023;13. <https://doi.org/10.3390/met13030609>.
- [8] Luo AA. Magnesium casting technology for structural applications. *J Magnes Alloy* 2013;1:2–22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jma.2013.02.002>.
- [9] Ponnusamy P, Rahman Rashid RA, Masood SH, Ruan D, Palanisamy S. Mechanical Properties of SLM-Printed Aluminium Alloys: A Review. *Materials (Basel)* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/ma13194301>.
- [10] Trevisan F, Calignano F, Lorusso M, Pakkanen J, Aversa A, Ambrosio EP, et al. On the Selective Laser Melting (SLM) of the AlSi10Mg Alloy: Process, Microstructure, and Mechanical Properties. *Materials (Basel)* 2017;10. <https://doi.org/10.3390/ma10010076>.
- [11] Wu H, Ren Y, Ren J, Liang L, Li R, Fang Q, et al. Selective laser melted AlSi10Mg alloy under melting mode transition: Microstructure evolution, nanomechanical behaviors and tensile properties. *J Alloys Compd* 2021;873:159823. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159823>.
- [12] Sundararajan B, Sofia D, Barletta D, Poletto M. Review on modeling techniques for powder bed fusion processes based on physical principles. *Addit Manuf* 2021;47:102336. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102336>.
- [13] Pragana JPM, Sampaio RF V, Bragança IMF, Silva CMA, Martins PAF. Hybrid metal additive manufacturing: A state-of-the-art review. *Adv Ind Manuf Eng* 2021;2:100032. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aime.2021.100032>.
- [14] Wang J, Zhu R, Liu Y, Zhang L. Understanding melt pool characteristics in laser powder bed fusion: An overview of single- and multi-track melt



- pools for process optimization. *Adv Powder Mater* 2023;2:100137. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apmate.2023.100137>.
- [15] Yao XX, Zhang Z. Laser-particle interaction-based heat source model of laser powder bed fusion additive manufacturing. *Opt Laser Technol* 2022;155:108402. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108402>.
- [16] Meier C, Penny R, Zou Y, Gibbs J, Hart A. Thermophysical Phenomena in Metal Additive Manufacturing by Selective Laser Melting: Fundamentals, Modeling, Simulation and Experimentation. *Annu Rev Heat Transf* 2018;20. <https://doi.org/10.1615/AnnualRevHeatTransfer.2018019042>.
- [17] Vialatte J-C, Gripon V, Mercier G. Generalizing the Convolution Operator to Extend CNNs to Irregular Domains 2016. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1606.01166>.
- [18] Friedman J, Hastie T, Tibshirani R. Additive logistic regression: a statistical view of boosting (With discussion and a rejoinder by the authors). *Ann Stat* 2000;28:337–407. <https://doi.org/10.1214/aos/1016218223>.
- [19] Breiman L. Random Forests. *Mach Learn* 2001;45:5–32. <https://doi.org/10.1023/A:1010933404324>.
- [20] Rasmussen CE. Gaussian Processes in Machine Learning BT - Advanced Lectures on Machine Learning: ML Summer Schools 2003, Canberra, Australia, February 2 - 14, 2003, Tübingen, Germany, August 4 - 16, 2003, Revised Lectures. In: Bousquet O, von Luxburg U, Rätsch G, editors., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2004, p. 63–71. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-28650-9\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-540-28650-9_4).
- [21] Gusarov A V, Smurov I. Radiation transfer in metallic powder beds used in laser processing. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2010;111:2517–27. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2010.07.009>.
- [22] Liu S, Zhu H, Peng G, Yin J, Zeng X. Microstructure prediction of selective laser melting AlSi10Mg using finite element analysis. *Mater Des* 2018;142. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.01.022>.
- [23] Liu S, Zhu J, Zhu H, Yin J, Chen C, Zeng X. Effect of the track length and track number on the evolution of the molten pool characteristics of SLMed Al alloy: Numerical and experimental study. *Opt Laser Technol* 2020;123:105924. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105924>.
- [24] Panda B, Sahoo S. Thermo-mechanical modeling and validation of stress field during laser powder bed fusion of AlSi10Mg built part. *Results Phys* 2019;12. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.002>.
- [25] Samantaray M, Sahoo S, Thatoi D. Computational modeling of heat transfer and sintering behavior during direct metal laser sintering of AlSi10Mg alloy powder. *Comptes Rendus Mécanique* 2018;346. <https://doi.org/10.1016/j.crme.2018.08.006>.
- [26] Nikam S, Wu H, Harkin R, Quinn J, Lupoi R, Yin S, et al. On the application of the anisotropic enhanced thermal conductivity approach to thermal modelling of laser-based powder bed fusion processes. *Addit Manuf* 2022;55:102870. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102870>.
- [27] Hu H, Ding X, Wang L. Numerical analysis of heat transfer during multi-layer selective laser melting of AlSi10Mg. *Optik (Stuttg)* 2016;127:8883–91. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.06.115>.
- [28] Khan H, Dirikolu MH, Koç E, Öter Z. Numerical Investigation of heat current study across different platforms in SLM processed multi-layer AlSi10Mg. *Optik (Stuttg)* 2018;170. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.081>.
- [29] Seraj P, Akbarzadeh A, Mohammadi M. Finite element heat transfer analysis in selective laser melting of AlSi10Mg alloy using bi-directional scan strategy: Enhanced thermal conductivity considerations. *J Mater Res Technol* 2023;27:6008–20. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.11.067>.
- [30] Hyer H, Zhou L, Park S, Gottsfritz G, Benson G, Tolentino B, et al. Understanding the Laser Powder Bed Fusion of AlSi10Mg Alloy. *Metallogr Microstruct Anal* 2020;9:484–502. <https://doi.org/10.1007/s13632-020-00659-w>.

## اصلاح ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ ریختگی M۲۰۶ با استفاده از فرآیند اصطکاکی

## همزدنی

مرتضی عزتی<sup>۱</sup>، مجید پورانوری<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

pouranvari@sharif.edu\*

## چکیده

در این مطالعه تأثیر فرآیند اصطکاکی همزدنی (FSP) بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ آلومینیوم ریختگی M۲۰۶ بررسی شد. هدف اصلی، اصلاح ریزساختار و بهبود خواص مکانیکی آلیاژ مذکور از جمله استحکام، شکل‌پذیری و سختی آلیاژ بود. برای این منظور، عملیات FSP با پارامترهای مشخص انجام گرفت و تغییرات ریزساختاری و مکانیکی نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فرآیند باعث بهبود قابل توجه دانه‌ها شده و میانگین اندازه دانه به‌طور چشمگیری کاهش یافت. این اصلاحات ریزساختاری منجر به افزایش استحکام و سختی و نیز بهبود رفتار شکل‌پذیری آلیاژ گردید. افزایش سختی و استحکام نهایی تأییدکننده کارایی بالای فرآیند اصطکاکی اغتشاشی در بهبود خواص آلیاژ M۲۰۶ است.

کلمات کلیدی: فرآیند اصطکاکی همزدنی، آلیاژ آلومینیوم ریختگی، M206، اصلاح ریزساختار

## ۱- مقدمه

آلیاژهای آلومینیوم-مس مانند M۲۰۶ به دلیل چگالی پایین، استحکام بالا و قابلیت ریخته‌گری مناسب، از دهه‌های گذشته به عنوان یکی از پرکاربردترین آلیاژهای ریختگی در صنایع هوافضا، نظامی و خودروسازی مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این وجود، ساختار دندریتی درشت، تخلخل‌های گازی و توزیع ناهمگن فازهای بین‌فلزی در حالت ریختگی، باعث کاهش شدید شکل‌پذیری، چقرمگی شکست و مقاومت به خستگی این آلیاژها می‌شود و کاربرد گسترده آن‌ها را محدود می‌کند [۱-۳].

در سال‌های اخیر، روش‌های اصلاح ریزساختار شدید پلاستیک (Severe Plastic Deformation - SPD) به عنوان راهکاری مؤثر برای شکستن ساختار دندریتی، حذف تخلخل و ایجاد ریزساختار فوق‌العاده ریز دانه‌ای در آلیاژهای ریختگی آلومینیوم معرفی شده‌اند. از میان این روش‌ها، فرآیند اصطکاکی همزدنی (Friction Stir Processing - FSP) به دلیل سادگی، هزینه پایین، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و قابلیت انجام در دمای زیر نقطه ذوب، به سرعت به یکی از محبوب‌ترین تکنیک‌های اصلاح سطحی و حجمی مواد تبدیل شده است. این فرآیند از طریق ایجاد پلاستیسیته شدید موضعی و همزدن مکانیکی، موجب بازتوزیع یکنواخت ذرات دوم، حذف عیوب ریخته‌گری و کاهش چشمگیر اندازه دانه تا حد نانومتری یا زیرمیکرونی می‌گردد [۴-۷].

در تحقیق حاضر، با هدف رفع محدودیت‌های مکانیکی آلیاژ ریختگی M206 و ارتقای همزمان استحکام و شکل‌پذیری آن، فرآیند اصطکاکی همزدنی بر روی این آلیاژ اعمال گردید. تأثیر پارامترهای فرآیندی بر تغییرات ریزساختاری و در نهایت بر خواص مکانیکی شامل سختی، استحکام تسلیم، استحکام نهایی و ازدیاد طول مورد بررسی دقیق قرار گرفت. نتایج به‌دست‌آمده نشان‌دهنده توانایی بالای FSP در تبدیل ساختار دندریتی درشت به ریزساختار هم‌محورز شده فوق‌العاده ریز و دستیابی به ترکیبی مطلوب از استحکام بالا و شکل‌پذیری مناسب در این آلیاژ استراتژیک می‌باشد [۱۱].

## ۲- روش پژوهش

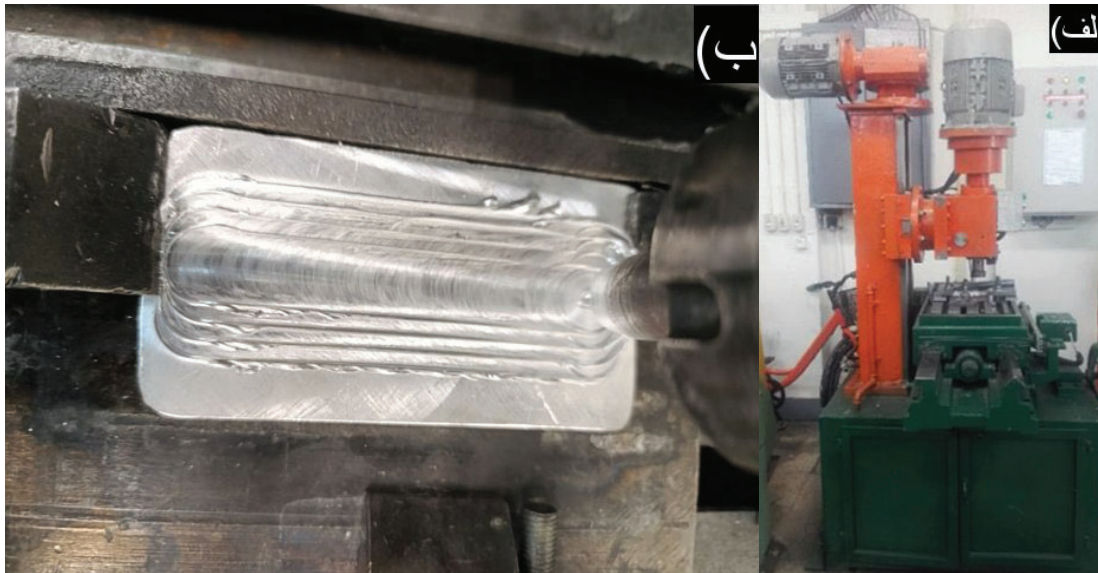
هدف از نگارش این بخش، ارائه روش کار یا روش مطالعه، مواد و وسایل مورد استفاده (در تحقیقات آزمایشگاهی) و کل مسیری است که طی می‌شود تا در نهایت اهداف و مفروضات به یک نتیجه خاص برسند.

برای ساخت آلیاژ M206 از آلومینیم خالص (۹۹/۹۲ درصد)، ورق مسی خالص، آمیزان Al-10%Mn, Al-50%Mg و بدون استفاده از جوانه زای حاوی تیتانیم استفاده گردید. ذوب در کوره الکتریکی انجام شده و از بوت‌های از جنس گرافیت استفاده شد. ابتدا آلومینیم ذوب گردید و سپس آمیزان‌ها اضافه شدند و آمیزان منیزیم در مرحله آخر اضافه شد تا از اکسید شدن آن جلوگیری شود، دمای ریختگی حدود ۷۵۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد. قالب از جنس چدن نشکن با ابعاد ۱۰ در ۱۵ سانتی‌متر و ضخامت ۱/۲ سانتی‌متر بود که پوشان اکسید زیرکنیم-تیتانیم برای آن مورد استفاده قرار گرفته بود. دمای قالب در هنگام ریختن مذاب حدود ۲۰۰ درجه سانتیگراد انتخاب گردید. آنالیز عنصری این آلیاژ به روش طیف سنجی نشر جرقه (SES) و به کمک دستگاه کوانتومتری انجام شد. مقادیر عناصر برای این دو آلیاژ در جدول ۱- مشاهده می‌شود. بعد از ریخته‌گری، نمونه‌ها با دستگاه CNC کف تراشی شدند و ضخامت نمونه به ۱۰ میلی‌متر رسید [۱۴].

جدول ۱- نتایج کوانتومتری آلیاژ ریختگی M206

wt %	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti
M206	base	۰/۰۳۳	۰/۱۴۵	۴/۸۳	۰/۴۸۱	۰/۲۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	۰/۰۰۶	۰/۰۰۵
wt %	Ag	Be	Bi	Co	Li	Pb	Sb	Sn	V	Zr
M206	-	-	-	-	-	۰/۰۲۴	-	-	۰/۰۱۹	۰/۰۰۱

فرآیند اصطکاکی همزن‌زنی به وسیله دستگاه جوشکاری اصطکاکی همزدنی با قابلیت تنظیم سرعت چرخشی تا ۲۰۰۰ دور بر دقیقه انجام گردید (شکل ۱). در این تحقیق از سرعت چرخشی ۱۲۰۰ دور بر دقیقه استفاده شد. استفاده از سرعت چرخشی‌های بسیار بالا موجب افزایش بیش از حد حرارت ورودی شده و ناحیه فرآیند شده با خواص نامناسبی به وجود می‌آوردن و همچنین کاهش سرعت چرخشی، موجب کاهش حرارت تولیدی مورد نیاز می‌شود از طرفی، مدت زمان اعمال اصطکاک در یک نقطه که میزان حرارت ورودی را تعیین می‌کند، به مقدار سرعت انتقالی وابسته است. سرعت انتقالی بهینه برابر با ۵ سانتی‌متر بر دقیقه تنظیم شد. همین‌طور، زاویه ابزار نسبت به صفحه عمود برابر با ۳ درجه در نظر گرفته شد تا غلطاندن مواد در پشت پین به صورت موثر انجام شده و از ایجاد حفره جلوگیری شود. ابزار با جنس فولاد گرم‌کار H13 که سختی آن بین ۵۵ تا ۵۸ راکول سی بود استفاده شد [۱۵]، که قطر شانه (شولدر)، قطر پین استوانه‌ای و ارتفاع پین در این دستگاه به ترتیب برابر با ۱۸، ۵ و ۵ میلی‌متر بودند. قابل ذکر است که طول شانه مورد استفاده نیز ۲۰ سانتی‌متر بود [۱۸].



شکل ۱- الف) دستگاه FSP مورد استفاده در این پژوهش (ب) نمایی از انجام عملیات FSP بر روی سطح قطعه و همپوشانی پاس‌های مختلف

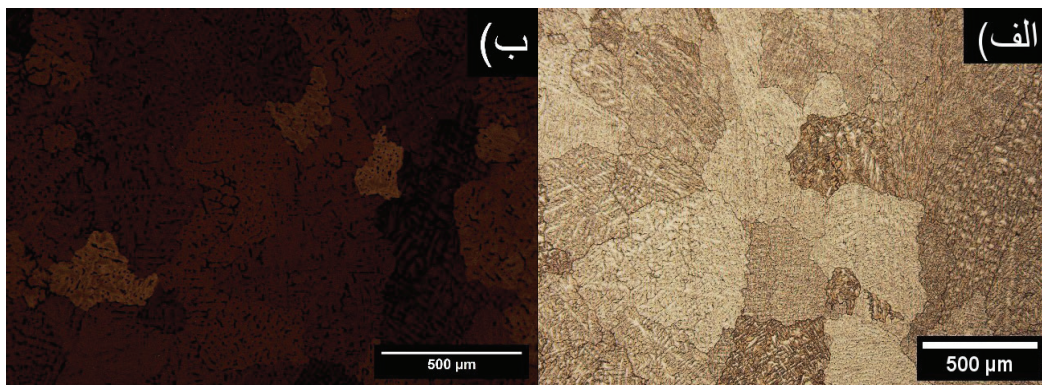
مقاطع عرضی متالوگرافی برای بررسی ریزساختار نواحی مختلف تهیه شده‌است. آماده‌سازی نمونه‌ها به روش مانت سرد و سنباده زنی از شماره ۶۰ الی ۵۰۰۰ انجام شد. سطح نمونه‌ها بعد از عملیات سنباده زنی به کمک خمیر الماسه سوپراسترانگ ۱ میکرون صیقلی شد. پیش از تصویربرداری معمولی، از محلول حکاکی کالر اصلاح شده با ترکیب ۲۵٪ حجمی نیتریک اسید ۶۵٪، ۱۵٪ حجمی هیدروکلریک اسید ۳۷٪ و ۱۰٪ حجمی هیدروفلوئوریک اسید ۴۸٪ برای حکاکی کردن نمونه‌ها استفاده شد. مدت زمان حکاکی ۶ ثانیه در نظر گرفته شد. برای عکس‌های رنگی و پلازیه، از محلول حکاکی HBF<sub>4</sub> با غلظت ۲/۵٪ استفاده شد و عملیات به مدت ۴۰ ثانیه در ۱۰ ولت و ۳۰ ثانیه در ۲۰ ولت با روش حکاکی الکتریکی انجام شد. برای بررسی خواص مکانیکی ناحیه هم‌زده شده، نمونه‌های آزمون کشش مطابق با استاندارد ASTM E8/E8M ساخته شده است [۲۰]. نمونه‌های کشش به صورت طولی (در جهت طول قطعه‌ی هم‌زده شده)، تهیه شد به طوری که تمام طول سنج (Gage) و بخش‌های وسط دستگاه‌های نمونه‌ی کشش شامل ناحیه هم‌زده می‌باشند. برای جلوگیری از سرخوردن نمونه در فک کشش، طول دستگیره‌های نمونه‌های آزمون کشش فلز پایه فرآیند شده مقداری بلندتر در نظر گرفته شد. همین‌طور برای اطمینان کامل از این که سنجه کاملاً در ناحیه هم‌زده شده قرار گیرد اثر شانه ابزار که روی سطح آلیاژ به وجود آورده بود استفاده شد، به طوری که پهنای اثر شانه تقریباً ۱۵ میلی‌متر بود و یک ناحیه مستطیلی شکل به عرض ۱۲ میلی‌متر از وسط این ناحیه علامت‌گذاری و سپس برشکاری شد. سپس در طی ماشین‌کاری از هر طرف یک میلی‌متر مجدداً برداشته شد تا در نهایت پهنای دستگاه نمونه‌ی کشش به ۱۰ میلی‌متر رسانده شود. سرعت در حین کشش ۲/۵ میلی‌متر بر دقیقه تنظیم شد. نمونه‌های متالوگرافی با مقطع عرضی تحت سختی سنجی قرار گرفتند. اندازه دانه آلیاژ ریختگی و فرآیند شده از روی تصاویر متالوگرافی با استفاده از استاندارد ASTM E112-13 [۲۱] روش خطوط موازی محاسبه شد. سختی سنجی با استفاده از نیروی ۲۰۰ گرم و مدت زمان نگه‌داری ۱۵ ثانیه در راستای خطی به فاصله یک و نیم میلی‌متر از سطح ناحیه هم‌زده انجام شد. ریزساختار آلیاژها در مراحل مختلف به کمک میکروسکوپ نوری مدل Olympus و میکروسکوپ الکترونی مدل TeScan Mira 3 مجهز به شناساگر EDS انجام شد. جهت بررسی ترکیب شیمیایی فازهای مختلف در آلیاژ ریختگی و آلیاژ فرآیند شده از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) استفاده شد.

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

در این فصل داده‌های پژوهش گردآوری و بررسی شد. ابتدا ریزساختار حاصل از ریخته‌گری مورد بررسی قرار گرفت. سپس ریزساختار حاصل از فرآیند اصطکاکی هم‌زنی مورد تحقیق قرار گرفت و با ریزساختار حاصل از ریخته‌گری مقایسه شود. در انتها نیز خواص مکانیکی حاصل از آزمایش کشش و سختی مورد بررسی قرار گرفت.

## ۳-۱- ریزساختار آلیاژ ریختگی

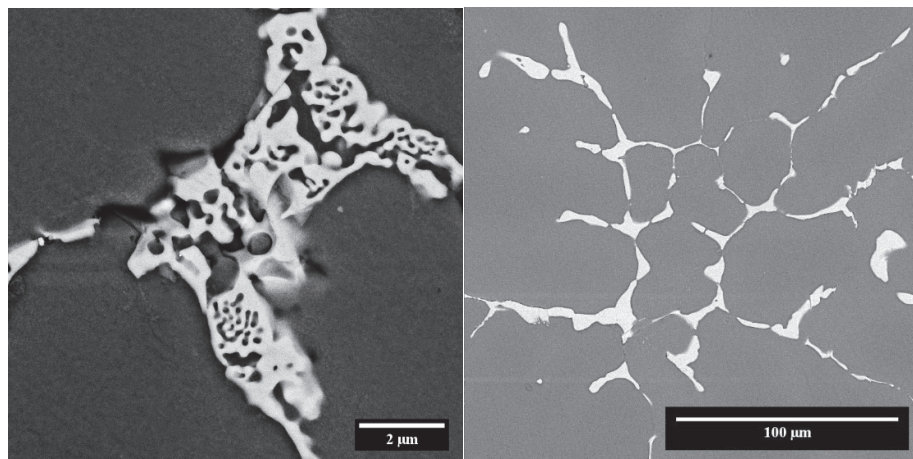
شکل ۲- (الف) تصویر متالوگرافی، تهیه شده با استفاده از نور معمولی و (ب) تصویر متالوگرافی با استفاده از نور پلاریزه را نشان می‌دهد. بررسی تصاویر اولیه از آلیاژ ریختگی M۲۰۶ به کمک میکروسکوپ نوری نشان می‌دهد که ساختاری دندریتی و درشت دانه وجود دارد. همینطور، اندازه دانه‌ها به طور کلی ناهمگن است. این موضوع در شکل ۲- قابل مشاهده است [۲۳].



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار آلیاژ M۲۰۶ ریختگی در دو حالت (الف) تصویر میکروسکوپ نوری با استفاده از نور معمولی و (ب) تصویر میکروسکوپ نوری با استفاده از نور پلاریزه.

همانطور که ملاحظه می‌شود، فازهای بین فلزی پیوسته در مرزدانه‌ها (شکل ۳) حضور دارند که می‌توان آن‌ها را به ترکیبی نظیر  $Al_2Cu$  یا دیگر ترکیبات  $Al-Cu-Mg$  غنی از مس نسبت داد. به علاوه، ساختار حاوی تخلخل و جدایش‌های میکرو است که همین موضوع نیز باعث افت خواص مکانیکی آلیاژ می‌شود. همینطور پیوستگی میان ترکیبات ثانویه غنی از مس مشاهده می‌شود؛ که وجود همین ذرات ترد پیوسته در مرزدانه می‌تواند عامل افت خواص مکانیکی این آلیاژ باشد. در آلیاژهای M۲۰۶ که حاوی حدود ۴ تا ۵ درصد وزنی مس هستند، طبق دیگرام فازی تعادلی این آلیاژ انجماد یوتکتیکی را پشت سر نمی‌گذارد اما به دلیل جدایش فازی، خط سالیدوس به سمت راست تغییر می‌کند و در نتیجه، انجماد به صورت هیپو-یوتکتیکی انجام می‌شود. در این شرایط، ابتدا دانه‌های اولیه آلومینیوم ( $\alpha-Al$ ) از مذاب شروع به تبلور می‌کنند [۲۳]. با پیشرفت انجماد و کاهش دمای سیستم، غلظت مس در مذاب باقیمانده افزایش می‌یابد تا زمانی که مذاب باقی‌مانده به ترکیب یوتکتیکی برسد و در دمای حدود  $548\text{ }^\circ\text{C}$  واکنش یوتکتیکی رخ دهد. حاصل این واکنش، تشکیل شبکه‌های بین‌دانه‌ای از فاز یوتکتیک  $Al_2Cu$  است که معمولاً در مرز دانه‌ها و نواحی بین‌دندریتی تجمع می‌یابند. آلیاژ مذکور، به دلیل داشتن دامنه انجمادی گسترده، در فرآیند ریخته‌گری دچار جدایش می‌شود. عنصر مس تمایل دارد در مرحله آخر انجماد به نواحی با دمای پایین‌تر (مرزدانه‌ها) رانده شود؛ که این موضوع سبب تشکیل شبکه‌های غنی از مس در مرزدانه‌ها می‌شود. حضور این ترکیبات سخت و ترد در مرزدانه‌ها یکی از دلایل اصلی افت خواص مکانیکی در این آلیاژ است. به علاوه؛ به دلیل عدم وجود جوانه‌زای مناسب و رشد دندریتی سریع، ریزساختار

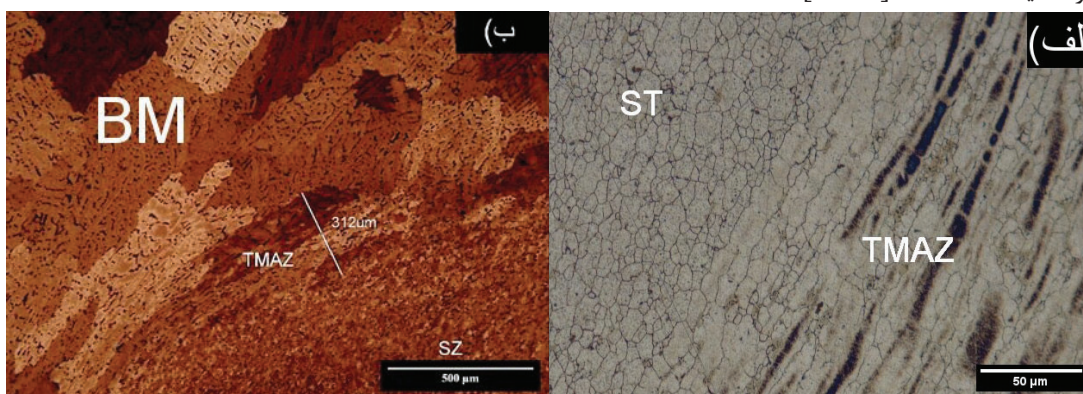
به شکل درشت دانه و ناهمگن به دست می‌آید. بر اساس این تصاویر میانگین اندازه دانه این آلیاژ در حالت ریختگی  $9 \pm 300$  محاسبه شد که نشان از درشت دانه بودن این آلیاژ است [۲۷].



شکل ۳- تصویر الکترون بازگشتی و الکترون ثانویه از ترکیبات بین فلزی و یوکتیکی در آلیاژ ریختگی M۲۰۶

### ۳-۲- میکروساختار آلیاژ فرآیند شده

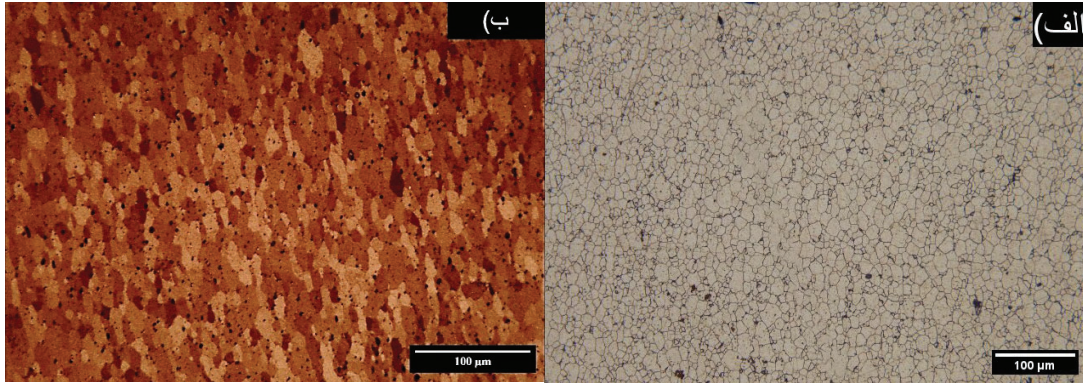
آلیاژ M۲۰۶ با پارامترهای ذکر شده مورد عملیات FSP قرار گرفت. شکل ۴ به بررسی بهتر و تاثیر FSP بر تغییر ریزساختاری این آلیاژ کمک می‌کند. در واقع در طی فرآیند اصطکاکی هم زدنی به دلیل اصطکاک موجود بین سطح و قطعه و حرارت ناشی از تغییر فرم پلاستیک ماده، دمای آلیاژ افزایش می‌یابد. حضور همزمان تغییر فرم پلاستیک شدید و دمای بالا باعث می‌شود تبلور مجدد دینامیکی در طی فرآیند در ناحیه هم‌زده رخ داده و دانه‌های ریز و هم‌محور به وجود بیاید. همانطور که مشاهده می‌شود اندازه دانه آلیاژ پس از این فرآیند به شدت کاهش یافته است. شکل ۵ ریزساختار ناحیه هم‌زده (SZ) دو آلیاژ را پس از عملیات FSP نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که عملیات FSP تاثیر مضاعفی در ریزدانه‌گی آلیاژهای ریختگی داشته است. محاسبات نشان داد که عدد اندازه دانه برای آلیاژ M۲۰۶ به  $9/90$  ( $1/8 \pm 10$  میکرومتر) رسیده‌است که نشان‌دهنده ریزدانه شدن ساختار پس از عملیات FSP است [۲۹-۳۰].



شکل ۴- تصویر نواحی فلز پایه و هم‌زده در آلیاژ M۲۰۶ بعد از عملیات FSP ریختگی در دو حالت (الف) تصویر میکروسکوپ نوری با استفاده از نور معمولی و (ب) تصویر میکروسکوپ نوری با استفاده از نور پلاریزه.

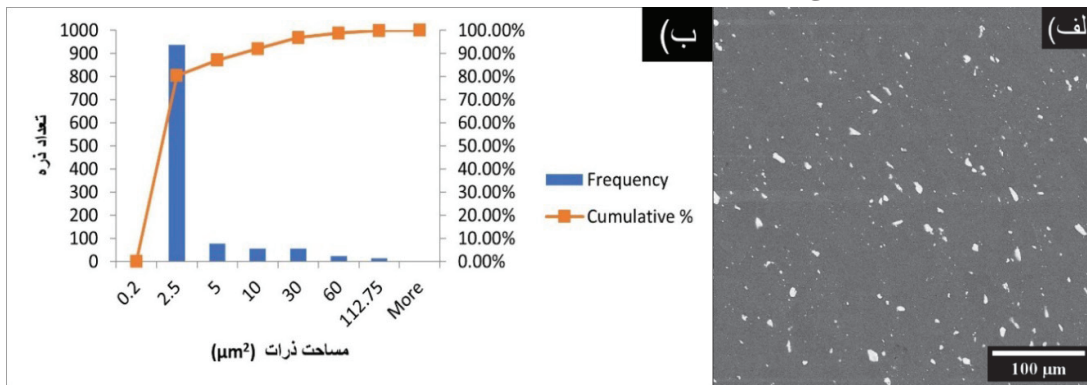
بررسی تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع نمونه‌های تحت فرآیند FSP (شکل ۵) نشان می‌دهد که ساختار اولیه دندریتی و نسبتاً درشت آلیاژ M۲۰۶ کاملاً دگرگون شده و به ناحیه‌ای با ریزساختار یکنواخت‌تر تبدیل شده است. ناحیه هم‌زده SZ

دارای دانه‌های تقریباً هم محور با ابعاد بسیار کوچک است. کوچک شدن اندازه دانه‌ها در واقع با ازدیاد مرزدانه، موجب خارج شدن رسوبات از حالت پیوسته شده و کاهش اندازه رسوبات و پخش شدن بهتر آن‌ها به بهبود استحکام کمک می‌کند [۳۳].



شکل ۵- ریزساختار ناحیه هم‌زده آلیاژ M۲۰۶ پس از فرآیند FSP در دو حالت الف) تصویر میکروسکوپ نوری با استفاده از نور معمولی و ب) تصویر میکروسکوپ نوری با استفاده از نور پلاریزه.

در ادامه، تغییرات اندازه رسوبات پس از انجام فرآیند FSP نیز صورت گرفت. شکل ۶- الف ترکیبات بین فلزی آلیاژ FSP شده M۲۰۶ را نشان می‌دهد. همچنین، نمودار هیستوگرام مساحت ذرات در شکل ۶- ب مشخص شده است. حدود ۸۰٪ از ذرات مساحتی کمتر یا مساوی  $2/5 \mu m^2$  داشته‌اند. این درحالی است که این مقدار در آلیاژ M۲۰۶ ریختگی  $10 \mu m^2$  بود. بر این اساس، می‌تواند گفت که فرآیند FSP موجب کاهش اندازه ترکیبات بین فلزی شده است. به علاوه؛ رسوبات حدود ۲/۴۴٪ از کسر حجمی را تشکیل می‌دهند، که این مقدار نسبت به آلیاژ ریختگی (۲/۸۱٪) کاهش یافته است و نشانگر توزیع یکنواخت‌تر عناصر و انحلال بهتر ذرات بین فلزی در آلیاژ است [۳۱]. زمان لازم برای انحلال ذرات یوتکتیکی در ساختارهای ریختگی بسیار طولانی است. در واقع زمان لازم برای انحلال یک فاز به شدت تابع اندازه‌ی ذره است. به طوری که بر اساس محاسبات تئوریکی زمان انحلال ذره بطور معکوس با توان دوم اندازه ذرات رابطه دارد. بنابراین انحلال فاز ثانویه غنی از مس پس از FSP را می‌توان به خرد شدن و تبدیل ذرات فاز ثانویه به ذرات میکرونی، دمای بالای فرآیند، تغییر فرم پلاستیک شدید و ریزدانه شدن فاز زمینه که منجر به کاهش فاصله نفودی می‌شود، مرتبط کرد [۳۴-۳۵].



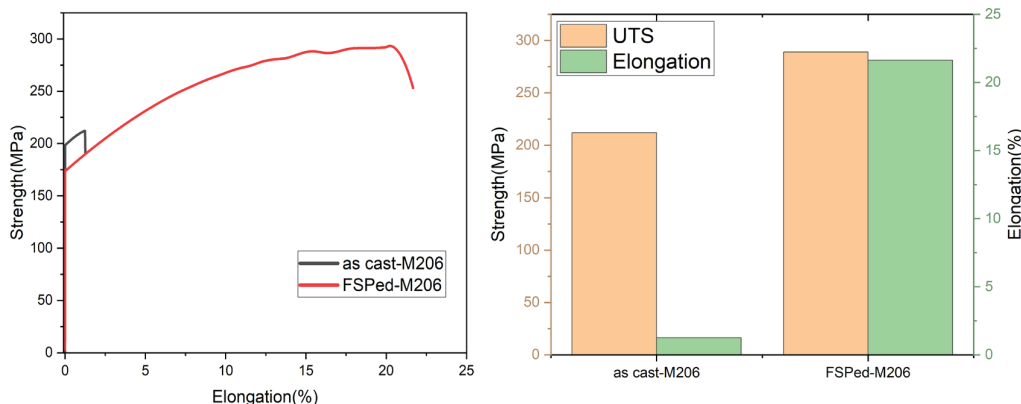
شکل ۶- الف) رسوبات بین فلزی در آلیاژ M۲۰۶ پس از عملیات FSP. ب) نمودار هیستوگرام توزیع مساحت ذرات بین فلزی.

### ۳-۴- خواص مکانیکی

برای بررسی تاثیر FSP بر خواص مکانیکی آلیاژ M۲۰۶، آزمون کشش تک محوره در دمای اتاق روی نمونه های ریختگی و فرآیند شده انجام شد. شکل ۷- نمودار تنش- کرنش آلیاژ ریختگی و FSP شده را نشان میدهد. آلیاژ ریختگی به دلیل ساختار درشت دانه و وجود فاز ترد و درشت Al<sub>2</sub>Cu در مناطق بین دندریتی و مرزخانه‌ها دارای خواص مکانیکی ضعیفی من جمله، استحکام کششی ۲۱۲ مگاپاسکال و درصد ازدیاد طول تا شکست حدود ۱/۲۶ درصد است، که نشان از تردی بالای نمونه و عدم وجود خواص کششی مناسب است.

انجام فرآیند اصطکاکی هم‌زدنی روی آلیاژ ریختگی M۲۰۶ منجر به بهبود قابل توجهی بر خواص مکانیکی شد. استحکام کششی آلیاژ FSP شده نسبت به ریختگی حدود ۳۶ درصد افزایش پیدا کرد و خواص کششی آلیاژ نیز دستخوش تغییرات زیادی شد به این صورت که تغییر طول نمونه FSP شده حدود ۱۷ برابر شد. همچنین سختی آلیاژ ریختگی ۵۵ ویکرز در مقابل با انجام فرآیند FSP بر روی نمونه شاهد افزایش سختی به ۸۲ ویکرز بودیم. افزایش سختی و استحکام آلیاژ فرآیند شده را می‌توان به فاکتورهای زیر نسبت داد:

در درجه اول ضریب حساسیت استحکام به اندازه دانه، به عبارت دیگر ثابت قفل شون‌دگی مرزخانه‌ها، در آلیاژهای آلومینیوم مقدار قابل توجهی است. بنابراین کاهش اندازه دانه از ۳۰۰ میکرون به ۱۰ میکرون موجب افزایش استحکام قابل توجهی می‌شود. در درجه دوم استحکام بخشی با ذرات ریز میکرونی فاز تتا ایجاد می‌شود در واقع تاثیر فاز تتا، یونکتیکی درشت در استحکام آلیاژ ریختگی بیشتر ناشی از محدود کردن تغییر فرم پلاستیک زمینه نرم توسط یک فاز سخت است. اما در آلیاژ فرآیند شده با کاهش اندازه ذرات بین‌فلزی تتا به زیر یک میکرون، اندرکنش ذرات ریز با نایجایی‌ها (مکانیزم اوروان) فعال شده و موجب افزایش استحکام آلیاژ می‌شود. در درجه سوم افزایش تاثیر مکانیزم محلول جامد در استحکام فاز آلفا در اثر انحلال فاز تتا وجود دارد. همان‌طور که در بالا توضیح داده شد، انحلال فاز تتا در اثر FSP موجب افزایش درصد عناصر محلول همچو مس در زمینه آلفا شده و به این ترتیب نقش مکانیزم محلول جامد در افزایش استحکام موثرتر می‌شود. بهبود چشمگیر انعطاف پذیری آلیاژ FSP شده به دلیل ریز شدن دانه های آلیاژ، خرد شدن و ریز شدن فاز تتا، شکستن پیوستگی فاز تتا و همچنین کاهش درصد فاز تتا است [۳۴-۳۶].



شکل ۷- نمودار تنش کرنش مهندسی آلیاژ M۲۰۶ در حالت ریختگی و FSP شده.



در این پژوهش به بررسی بهبود ریز ساختار و خواص مکانیکی آلیاژ آلومینیوم  $Mg_{20}Cu$  ریختگی با استفاده از فرآیند اصطکاکی هم زدنی پرداخته شده است. آلیاژ ریختگی با اندازه دانه درشت و ترکیبات بین فلزی یوتکتیکی  $Al_2Cu$  در مناطق بین دندریتی و مرز دانه ها خواص مکانیکی ضعیفی را از خود نشان می‌دهد. این امر به دلیل شکستن ذرات ترد فاز تتا حین بارگذاری مکانیکی شکست ترد تورقی را تشویق کرده و با ایجاد ناپیوستگی در فصل مشترک زمینه و ذره موجب تسریع فرآیند شکست می‌شود. در حالت ریختگی استحکام کششی و درصد ازدیاد طول نمونه تا شکست به ترتیب ۲۱۲ مگاپاسکال و حدود ۱.۲۶ درصد بود. از فرآیند اصطکاکی هم زدنی برای بهبود ریز ساختار آلیاژ استفاده شد و نتایج زیر حاصل شد:

(۱) اعمال فرآیند اصطکاکی هم زدنی با تشویق پدیده تبلور مجدد دینامیکی منجر به کاهش شدید اندازه دانه از ۳۰۰ میکرون به حدود ۱۰ میکرون شد. همچنین ترکیب تغییر فرم پلاستیک شدید در دمای بالا منجر به انحلال جزئی فاز تتا، شکستن پیوستگی فاز تتا، خرد شدن آن و تبدیل شدن ذرات تتا به ذرات بسیار ریز با اندازه زیر یک میکرون شد.

(۲) نتایج نشان داد که استحکام کششی آلیاژ  $Mg_{20}Cu$  با ۳۶ درصد افزایش به ۲۸۹ مگاپاسکال رسید، که ناشی از افزایش تاثیر مکانیزم استحکام دهی مرز دانه ای، فعال شدن مکانیزم ارووان و افزایش میزان سهم مکانیزم محلول جامد است.

(۳) انعطاف پذیری آلیاژ پس از عملیات FSP به ۲۱ درصد رسید. این بهبود در شکل پذیری با تغییر مکانیزم شکست از حالت تورقی به نرم همراه بود که به دلیل ریز شدن دانه های آلیاژ، خرد شدن و ریز شدن فاز تتا، شکستن پیوستگی فاز تتا و همچنین کاهش درصد فاز تتا است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند FSP می‌تواند به عنوان یک روش موفقیت آمیز برای اصلاح ریز ساختاری و بهبود خواص مکانیکی آلیاژهای ریختگی آلومینیوم در افزایش قابلیت اطمینان به قطعات ریختگی در برابر شکست ترد نقش کلیدی بازی کند، که در نهایت منجر به افزایش کاربرد آلیاژهای ریختگی آلومینیوم در قطعات حساس به ایمنی بالا می‌شود.



- [1] M. Sokoluk, C. Cao, S. Pan, and X. Li, Nanoparticle-enabled phase control for arc welding of unweldable aluminum alloy 7075, *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, p. 98, 2019/01/09 2019, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07989-y>.
- [2] D. Florián-Algarín, R. Marrero, X. Li, H. Choi, and O. M. Suárez, "Strengthening of Aluminum Wires Treated with A206/Alumina Nanocomposites," *Materials*, vol. 11, no. 3, doi: 10.3390/ma11030413.
- [3] J. Elambasseril, M. J. Benoit, S. Zhu, M. A. Easton, E. Lui, C. A. Brice, M. Qian, and M. Brandt, Effect of process parameters and grain refinement on hot tearing susceptibility of high strength aluminum alloy 2139 in laser powder bed fusion, *Progress in Additive Manufacturing*, vol. 7, no. 5, pp. 887-901, 2022/10/01 2022, <https://doi.org/10.1007/s40964-021-00259-2>.
- [4] M. Lalpoor, D. G. Eskin, G. ten Brink, and L. Katgerman, Microstructural features of intergranular brittle fracture and cold cracking in high strength aluminum alloys, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, no. 7, pp. 1828-1834, 2010/03/25/ 2010, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.11.003>.
- [5] M. Ericsson and R. Sandström, Influence of welding speed on the fatigue of friction stir welds, and comparison with MIG and TIG, *International Journal of Fatigue*, vol. 25, no. 12, pp. 1379-1387, 2003/12/01/ 2003, [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0142-1123\(03\)00059-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0142-1123(03)00059-8).
- [6] S. Zhong, H. Shuang, J. Chen, J. Ren, Z. Zhou, F. Wen, L. Qi, and R.-g. Guan, Microstructure and properties of 7075 aluminum alloy welding joint using different filler metals, *Materials Today Communications*, vol. 31, p. 103260, 02/01 2022, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103260>.
- [7] J. Rakhmonov, K. Liu, and G. X. Chen, Effects of Compositional Variation on the Thermal Stability of  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu Precipitates and Elevated-Temperature Strengths in Al-Cu 206 Alloys, *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 29, no. 11, pp. 7221-7230, 2020/11/01 2020, <https://doi.org/10.1007/s11665-020-05227-5>.
- [8] M. Tiryakioğlu, J. Campbell, and N. Alexopoulos, On the ductility potential of cast Al-Cu-Mg (206) alloys, *Materials Science and Engineering A*, vol. A 506, pp. 23-26, 04/01 2009, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.10.044>.
- [9] W. Zhang, B. Lin, D. Zhang, and Y. Li, Microstructures and mechanical properties of squeeze cast Al-5.0Cu-0.6Mn alloys with different Fe content, *Materials & Design* (1980-2015), vol. 52, pp. 225-233, 2013/12/01/ 2013, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.079>.
- [10] N. Coniglio and C. E. Cross, Initiation and growth mechanisms for weld solidification cracking, *International Materials Reviews*, vol. 58, no. 7, pp. 375-397, 2013/09/01 2013, <https://doi.org/10.1179/1743280413Y.0000000020>.
- [11] S. Li, K. Sadayappan, and D. Apelian, Effects of Mold Temperature and Pouring Temperature on the Hot Tearing of Cast Al-Cu Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 47, no. 5, pp. 2979-2990, 2016/10/01 2016, <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0739-1>.
- [12] R. S. Mishra and Z. Y. Ma, Friction stir welding and processing, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 50, no. 1, pp. 1-78, 2005/08/31/ 2005, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mser.2005.07.001>.
- [13] N. Sun and D. Apelian, Microstructural Modification of A206 Aluminium via Friction Stir Processing, *Materials Science Forum*, vol. 618-619, pp. 361-364, 04/17 2009, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.618-619.361>.



- [14] Z. Y. Ma, F. C. Liu, and R. S. Mishra, Superplastic deformation mechanism of an ultrafine-grained aluminum alloy produced by friction stir processing, *Acta Materialia*, vol. 58, no. 14, pp. 4693-4704, 2010/08/01/ 2010, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.003>.
- [15] N. Coniglio and C. E. Cross, Mechanisms for Solidification Crack Initiation and Growth in Aluminum Welding, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 40, no. 11, pp. 2718-2728, 2009/11/01 2009, <https://doi.org/10.1007/s11661-009-9964-4>.
- [16] S. Tahamtan, A. Halvae, M. Emamy, and M. S. Zabihi, Fabrication of Al/A206–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano/micro composite by combining ball milling and stir casting technology, *Materials & Design*, vol. 49, pp. 347-359, 2013/08/01/ 2013, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.032>.
- [17] R. Kapoor, K. Kandasamy, R. S. Mishra, J. A. Baumann, and G. Grant, Effect of friction stir processing on the tensile and fatigue behavior of a cast A206 alloy, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 561, pp. 159-166, 2013/01/20/ 2013, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.10.090>.
- [18] J. Liu and S. Kou, Susceptibility of ternary aluminum alloys to cracking during solidification, *Acta Materialia*, vol. 125, pp. 513-523, 2017/02/15/ 2017, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.028>.
- [19] M. R. Nasresfahani and B. Niroumand, Effect of Degassing on Hot Tearing Tendency of A206 Aluminum Cast Alloy, *International Journal of Metalcasting*, vol. 14, no. 2, pp. 538-546, 2020/04/01 2020, <https://doi.org/10.1007/s40962-019-00378-1>.
- [20] A. Jalili, A. Ghasemi, M. T. Kafshgari, S. L. Sing, and M. Pouranvari, Pre-weld friction stir processing mitigates hot cracking and strengthens AA6061 fusion welds, *Scientific Reports*, vol. 15, no. 1, p. 15618, 2025/05/05 2025, <https://doi.org/10.1038/s41598-025-99424-8>.
- [21] A. Jalili, A. Ghasemi, M. Torabi Kafshgari, and M. Pouranvari, Abnormal Grain Growth Limits Weldability of Friction Stir-Processed Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 56, no. 11, pp. 5202-5208, 2025/11/01 2025, <https://doi.org/10.1007/s11661-025-07973-4>.
- [22] C. C. Chang, C. L. Chen, J. Y. Wen, C. M. Cheng, and C. P. Chou, Characterization of Hot Cracking Due to Welding of High-Strength Aluminum Alloys, *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 27, no. 6, pp. 658-663, 2012/06/01 2012, <https://doi.org/10.1080/10426914.2011.593245>.
- [23] J.-q. Han, J.-s. Wang, M.-s. Zhang, and K.-m. Niu, Relationship between amounts of low-melting-point eutectics and hot tearing susceptibility of ternary Al–Cu–Mg alloys during solidification, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 30, no. 9, pp. 2311-2325, 2020/09/01/ 2020, [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65381-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65381-X).
- [24] Suyitno, V. I. Savran, L. Katgerman, and D. G. Eskin, Effects of alloy composition and casting speed on structure formation and hot tearing during direct-chill casting of Al-Cu alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 35, no. 11, pp. 3551-3561, 2004/11/01 2004, <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0192-7>.
- [25] A. M. Khalil, M. Ibrahim, and A. N. Solonin, Understanding the effect of low melting-point phases and homogenization annealing on the liquation cracks formation in the Al-Cu binary system during laser melting process, *Materials Letters*, vol. 334, p. 133715, 2023/03/01/ 2023, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133715>.
- [26] R. Nadella, D. Eskin, and L. Katgerman, Role of grain refining in hot cracking and macrosegregation in direct chill cast AA 7075 billets, *Materials Science and*



- Technology, vol. 23, no. 11, pp. 1327-1335, 2007/11/01 2007, <https://doi.org/10.1179/174328407X236580>.
- [27] M. Sokoluk, J. Yuan, S. Pan, and X. Li, Nanoparticles Enabled Mechanism for Hot Cracking Elimination in Aluminum Alloys, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 52, no. 7, pp. 3083-3096, 2021/07/01 2021, <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06302-9>.
- [28] J. A. Spittle and A. A. Cushway, Influences of superheat and grain structure on hot-tearing susceptibilities of Al-Cu alloy castings, Metals Technology, vol. 10, no. 1, pp. 6-13, 1983/01/01 1983, <https://doi.org/10.1179/030716983803291226>.
- [29] G. M. Karthik, G. D. Janaki Ram, and R. S. Kottada, Heat-Affected Zone Liquefaction Cracking Resistance of Friction Stir Processed Aluminum-Copper Alloy AA 2219, Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 48, no. 2, pp. 1158-1173, 2017/04/01 2017, <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0892-6>.
- [30] C. C. Chang, Microstructure in hot cracking mechanism of welded aluminium alloys, Materials Science and Technology, vol. 29, no. 4, pp. 504-510, 2013/04/01 2013, <https://doi.org/10.1179/1743284712Y.0000000174>.
- [31] V. I. Elagin, Condition and Ways for Raising Crack Resistance of High-Strength Aluminum Alloys, Metal Science and Heat Treatment, vol. 44, no. 9, pp. 371-380, 2002/09/01 2002, <https://doi.org/10.1023/A:1021947032416>.
- [32] J. Li, S. L. Shrestha, Y. Long, L. Zhijun, and Z. Xintai, The formation of eutectic phases and hot cracks in one Ni-Mo-Cr superalloy, Materials & Design, vol. 93, pp. 324-333, 2016/03/05/ 2016, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.152>.
- [33] W. Kong, K. Liu, W. Li, Z. Gao, J. Zou, and J. Li, Review: Hot cracking during welding nickel-based superalloys, Journal of Materials Science, 2025/10/08 2025, <https://doi.org/10.1007/s10853-025-11581-3>.
- [34] M. Xu, H. Zhang, T. Yuan, Z. Yan, and S. Chen, Microstructural characteristics and cracking mechanism of Al-Cu alloys in wire arc additive manufacturing, Materials Characterization, vol. 197, p. 112677, 2023/03/01/ 2023, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.112677>.
- [35] M. Holzer, K. Hofmann, V. Mann, F. Hugger, S. Roth, and M. Schmidt, Change of Hot Cracking Susceptibility in Welding of High Strength Aluminum Alloy AA 7075, Physics Procedia, vol. 83, pp. 463-471, 2016/01/01/ 2016, <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.08.048>.
- [36] S. Pan, J. Yuan, M. P. Moodispaw, C. Linsley, J. Liu, A. A. Luo, A. Taub, and X. Li, Corrosion performance of nano-treated aluminum alloy A206 with TiC nanoparticles, Materials and Corrosion, vol. 74, no. 3, pp. 419-429, 2023/03/01 2023, <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/maco.202213503>.



## Production of uniform Ni Coating on SiC particles by electroless plating method

Mohamad Reza Tavakoli <sup>1</sup>, Seyedeh Mina Saeedi Heydari <sup>2\*</sup>,

<sup>1</sup> PhD student, Department of Advanced Materials and new Technologies, Iranian Research Organization for Science & Technology (IROST), Tehran, Iran

<sup>2</sup> Assistant professor, Department of Advanced Materials and new Technologies, Iranian Research Organization for Science & Technology (IROST), Tehran, Iran

\*(m.saeedi@irost.ir)

**Abstract:** In this study, the effect of plating bath temperature on the thickness of the coating formed on the surface of SiC particles with dimensions of 85  $\mu\text{m}$  was investigated by the electroless nickel process using sodium borohydride as a reducing agent. For this purpose, after the surface preparation process, plating was performed at temperatures of 75°C, 85°C, and 95°C for 30 minutes in an electroless bath with a pH of 13. SEM equipped with an EDS analyzer was used to examine the microstructure and morphology of the coated particles. The results showed that with increasing plating temperature, the thickness of the deposited nickel coating on the surface of SiC particles increased, which is due to the acceleration of plating bath reactions. At 85°C, the nickel coating is more uniformly deposited on the surface of the SiC particles with a thickness of about 5 to 10 micrometers. At higher temperatures (95°C), the high reaction rate in the plating bath causes the nickel coating to cluster and create a non-uniform and thick layer on the surface of the SiC particles.

**Keywords:** SiC particles, Thickness Coating, Ni electroless plating, Plating temperature.



## I. INTRODUCTION

Silicon carbide's exceptional qualities, including mechanical strength, thermal and electrical conductivity, chemical stability, and low friction, make it suitable for various applications and it is used as a reinforcement phase in a variety of metal matrices, including copper, aluminum, and magnesium. Composites reinforced with SiC particles demonstrated great tensile strength, as well as good corrosion and wear resistance [1-5]. Despite its outstanding properties, SiC's poor wettability behavior poses significant limitations in its use, including improper dispersion, which results in uneven distribution of particles in the metal matrix. Wettability can be improved by coating of SiC particles. It has been reported that ceramic-metal contact could be improved by a nickel layer on the ceramic particles [6-9]. Studies have shown that metal matrix composites containing nickel-coated SiC reinforcing particles have 40% higher wear resistance than uncoated SiC-reinforced composites, due to stronger surface bonding between the matrix and the coated reinforcement [10-12].

Numerous techniques exist for applying a coating to the surface of SiC particles, such as sputter coating, CVD<sup>1</sup>, PVD<sup>2</sup>, sol-gel, thermal spraying, electroless and electroplating. The most typical, inexpensive, widely used, and controlled coating technique is the electroless plating process. The electroless coating technique has an advantage over the other methods owing to its uniform deposition on complex geometries at low cost [13-16]. The electroless plating technique facilitates the deposition of a homogeneous layer even on complex shapes and internal surfaces. This consistency is typically difficult to obtain using other plating processes. These benefits make electroless plating an adaptable, extensively utilized technology in industries like automotive, aircraft, electronics, and manufacturing, where accurate and uniform coatings with specified characteristics are required for a variety of applications. This technique is a chemical reduction process based on the catalytic reduction of a metal ion in an aqueous solution containing a reducing agent and the subsequent deposition of the metal without the use of electric current [17-20]. Due to its superior physical, mechanical, tribological, and chemical properties, nickel coating provides better adhesion to the surface of SiC particles during the electroless plating process compared to other metal coatings. The electroless nickel is an autocatalytic method, where Ni ions are reduced in the presence of a reducing agent and deposited on the metal surface [21-25]. In addition, nickel-coated SiC particles have a lower wetting angle and better wettability during the sintering process. These coatings can endure relatively high temperatures without considerable deterioration, making them ideal for friction applications requiring thermal stability [26].

To prepare an electroless nickel plating bath, many factors are important, such as the type of plating bath selected in terms of acidity or alkalinity, activation method, type and amount of raw materials, bath volume, plating bath temperature, plating time, and pH of the plating bath. These processes are grouped as Ni-P, Ni-B and pure Ni based on the reducing agents used (hypophosphite, borohydride or amino borane and hydrazine, respectively) in the plating baths. Borohydride is one of the strongest reducing agents for the reduction of nickel ions and the deposition of coatings on the particle surface, which is much cheaper than electroless Ni-B coatings [27]. Many studies have been conducted on the coating of SiC particles using the electroless nickel method, including the investigation of various activation methods, types of reducing agents (hydrazine, hypophosphite, borohydride), and types of nickel salts (sulfate and chloride), and in which the method of coating SiC particles with different particle sizes and under different plating bath parameters has been investigated. Kumarpal et al. [28], in their study of electroless nickel plating on the surface of SiC particles with dimensions of 1 to 3 microns, showed that by adding one percent of the coated particles to the metal matrix, the microhardness of the composite increased by 25 percent. Wang et al. [29] have also investigated electroless nickel plating on the surface of SiC particles with an average particle size of 10 microns using hydrazine as a reducing agent and nickel chloride salt. The results showed that SiC powders did not show any weight gain or reaction at pH below 8, and at pH between 10 and 11, the weight of the powders increased and relatively stronger Ni peaks appeared in the X-ray diffraction patterns taken from SiC particles. Zhang et al. [22] have also investigated the electroless plating of nickel on the surface of SiC particles using hydrazine as a reducing agent. It was found that the relative amount of nickel coated is related to the amount of SiC powder in the bath, and 30% by volume is the optimal amount of SiC in the bath. Yusal et al. [30] also showed that the best preliminary activation treatment was achieved with palladium chloride, which resulted in the formation of homogeneous palladium nuclei on the surface of SiC particles, which served as sites for reduction and formation of a continuous layer of nickel coating on the surface. In addition, with increasing the amount of sodium hypophosphite reducing agent, the grain size, thickness, and uniformity of the coating on the surface of SiC particles increase, and the greater thickness of the coating is due to greater deposition of nickel on the surface of SiC particles. Zhou and et al. [31] reported that better coverage would be achieved if the amount of salt and sodium borohydride reducing agent in the plating bath was in a one-to-one ratio. Pazman and et al. [32] investigated the electroless nickel plating on the surface of SiC powders using acid preparation methods, sensitization with tin chloride, and activation with palladium chloride. Liu and et al. [33] also applied the chemical activation process for electroless nickel plating of SiC ceramic powders.

<sup>1</sup> Chemical vapor deposition

<sup>2</sup> Physical vapor deposition



However, according to the studies conducted on electroless plating of SiC particles, the effect of plating bath temperature on the thickness of the nickel coating formed on the surface of 85 μm SiC particles using the electroless process in a bath containing a boride reducing agent has not been studied so far. Borohydride ions are the strongest reducing agents for electroless nickel plating. For example, sodium borohydride can provide more than 8 electrons for the reduction of most metals, while sodium hypophosphite provides 2 electrons. In addition, electroless Ni-B coating has higher hardness and wear resistance than electroless Ni-P coating, and has good anti-wear, corrosion resistance, thermal and electrical conductivity capabilities [34]. Therefore, considering the issues mentioned in this article, the effect of the temperature of the plating bath containing sodium borohydride reducing agent on the formation of an electroless nickel coating with variable thickness on the surface of SiC particles with dimensions of 85 μm has been investigated.

## II. MATERIALS AND METHODS

### 2-1- Materials

In this study, SiC powder with a purity of 99.9% and produced by Chengdu Rong Feng Company, China, with an average particle size of 85 μm was used. The electroless coating process consists of three basic operations: sensitization, activation and coating. Since non-metallic surfaces lack catalytic or activation properties to accept reduced metal ions, they require sensitization and activation operations to make them catalytic [35]. Therefore, before the coating process, the surfaces of SiC particles were sensitized in a solution containing 0.07 M SnCl<sub>2</sub> and 40 mL/L HCl, followed by activation in a solution containing 0.0042 M PdCl<sub>2</sub> and 2.5 mL/L HCl. Each of these steps was performed for 20 min at room temperature in a Parasonic model 100 w ultrasonic device (to loosen agglomerated particles and suspend powders before the coating process).

### 2-2- Coating of SiC particles

After the sensitization and activation of the particle surface, the plating process was carried out at temperatures of 75°C, 85°C, and 95°C for 30 min in an electroless bath with a pH of 13. Table 1 shows the main components of the electroless nickel plating bath in the present study. SiC particles were introduced into an electroless plating bath containing nickel sulfate as a Ni<sup>2+</sup> source and sodium borohydride as a reducing agent. Free Ni<sup>2+</sup> ions form Ni(OH)<sub>2</sub> under alkaline conditions in aqueous solution. Therefore, to prevent the formation of Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni<sup>2+</sup> ions must be complexed with a complexing agent stronger than water. In the present study, C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> was used as the complexing agent. The pH of the bath was maintained at 13 with a NaOH solution (10 M) and the bath was stirred during the coating process by an Alfa HS-860 magnetic stirrer. Table 1 shows the composition of the solutions used during the electroless coating process.

Table 1- Material quantities for making electroless plating bath of SiC powder.

Material	Amount	Performance
NiSO <sub>4</sub> - 6H <sub>2</sub> O	15 g/l	Nickel ion source
NaBH <sub>4</sub>	In a 1:1 ratio with NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O at a rate of 1 cc per min	Reducing agent to provide the electrons needed to reduce nickel ions from salt
C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	In a 1:1 ratio with NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	Complexing agent to control free nickel available for reaction
NaOH	10 M	To control the pH of the plating bath

### 2-3- Characterization

To investigate the microstructure and morphology of coated SiC powders, a scanning electron microscope manufactured by Tesken Company with an applied voltage of 15-20 KV and equipped with an EDS analyzer was used.

## III. RESULTS, DISCUSSION

SEM images and EDS analyses of SiC particles coated at temperatures of 75°C, 85°C, and 95°C for 30 minutes in a plating bath with a pH of 13 are shown in Fig. 1 and Fig. 2, respectively. The results of EDS analysis confirm the presence of nickel in the electroless plated powders and indicate that nickel coating has been deposited on the surface of SiC particles at all temperatures. As can be seen, at 75°C, a uniform coating has not been formed on the surface of the particles, which can be attributed to the low temperature of the electroplating process.

Because temperature directly affects the rate of reactions taking place in the electroless nickel bath and controls the amount of nickel deposited on the coating [36 ,37]. In fact, the low temperature reduces the reduction rate of nickel ions, and as a result, the process of forming a nickel layer on the surface of SiC particles during plating at this temperature is not well performed, which results in the particles' surface not being completely covered by nickel and creating an uneven coating. Therefore, at a temperature of 75°C, the nickel coating was not completely formed on the surface of the SiC particles, which caused the nickel peaks to appear in the EDS diagram with very low heights (Fig. 2a). Also, by increasing the plating temperature to 85°C, the nickel coating was more evenly deposited on the surface of the SiC particles, and the amount and thickness of the coating increased compared to 75°C. As can be seen, at a temperature of 75°C, almost no coating was formed on the surface of the particles, and with increasing temperature to 85°C, the nickel coating was deposited on the surface of the SiC particles with a thickness of about 5 to 10 μm with appropriate thickness and quality and uniformly compared to other temperatures. Because, as previously mentioned, the rate of reactions in the electroless nickel bath is affected by temperature and controls the amount of nickel deposited on the surface of the particles, so that increasing the temperature ultimately leads to more nickel metal being deposited on the surface of the particles. Therefore, increasing the plating temperature accelerates reactions 1 to 4 and increases the reduction rate of nickel ions, improving the nickel layer formation process, resulting in greater deposition of nickel coating on the surface of SiC particles [37-40].

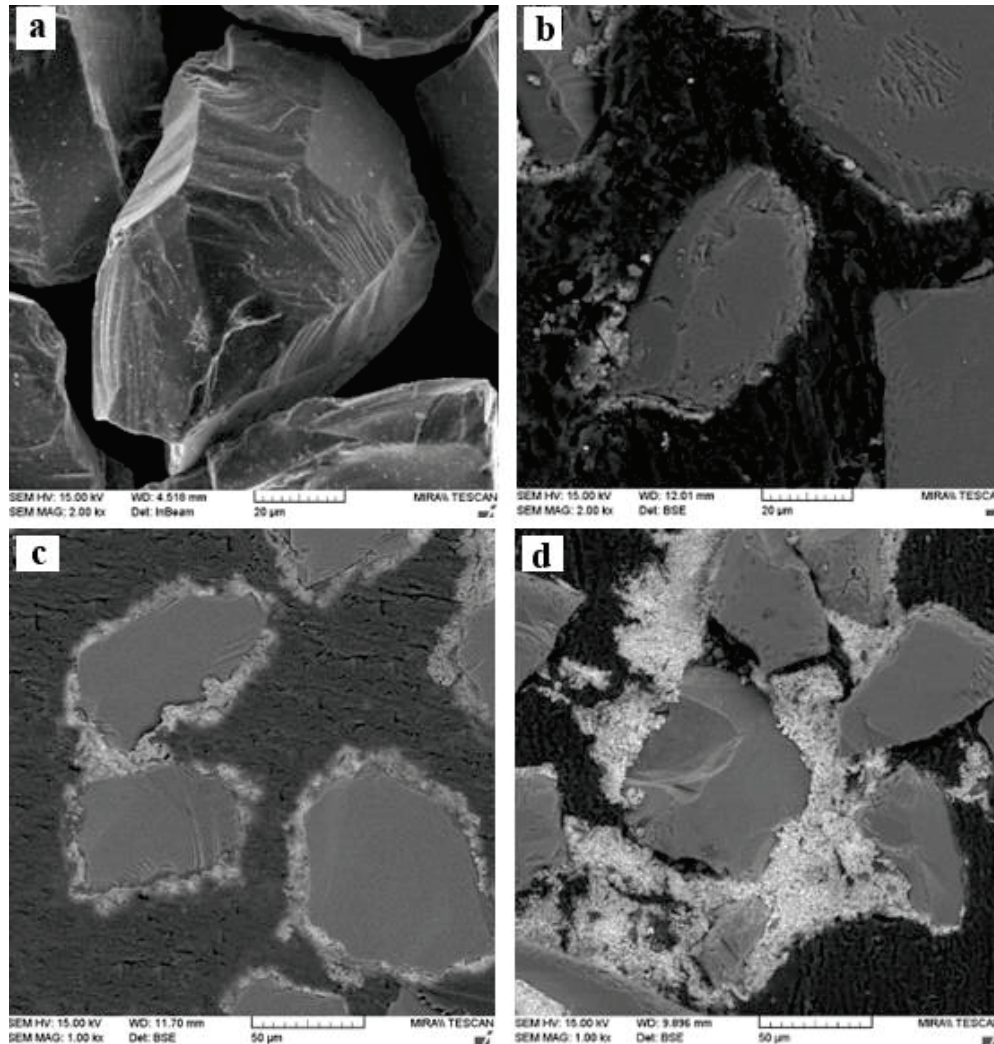
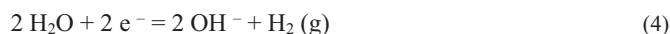
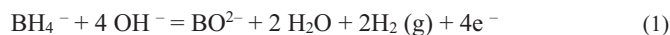


Fig. 1- SEM images of SiC particles, a) uncoated, b & c & d Cross-section of the SiC powder electroless plated for 30 minutes at pH=13 and at temperatures b) 75°C, c) 85°C, d) 95°C.



According to Figure 2-b, the peaks related to nickel in the EDS analysis also appeared with a more appropriate height and intensity than at 75°C, which indicates the presence of a higher amount of nickel in the sample. Therefore, it can be said that at 85°C, the nickel coating was deposited on the surface of the particles with a more appropriate thickness and quality than at 75°C.



At a temperature of 95°C, the amount of nickel coating formed on the surface of SiC particles was higher compared to temperatures of 75°C and 85°C, and nickel peaks appeared more intensely in the results of EDS analysis (Fig. 2c). Because as the plating temperature increases, both reactions accelerate, resulting in an increase in the rate of metal salt reduction and nickel ion production, which results in more nickel coating deposition and a non-uniform thickening of the nickel layer formed on the surface of SiC particles [۳۰, ۳۹].

At a temperature of 95°C, due to increased interactions and acceleration of the plating bath reactions compared to temperatures of 85°C and 75°C, a thick and non-uniform coating is formed, which can be clearly seen in the SEM images of the cross-section of the particles in Fig. 1. At a temperature of 95°C, while the coating thickened over the entire surface, in some areas of the nickel coating accumulated in homogeneously, causing the coating to lose uniformity. The cause of this phenomenon can be found in the coating formation mechanism. Studies have shown that as the temperature increases, due to the increase in the rate of bath reactions, a number of nickel ions do not have the opportunity to deposit in the appropriate location on the particle surface, and therefore, separate Ni nuclei are formed in clusters. In Fig. 1.d, some points can be seen where nickel particles have accumulated in clusters and are not located on the surface of the SiC powder.

Fig. 3 shows the weight change and weight gain percentage graph of SiC particles after plating at temperatures of 75°C, 85°C, and 95°C, which were subjected to electroless nickel plating for 30 minutes in a plating bath with a pH of 13. Accordingly, after the plating process, the weight of SiC powders increased due to the formation of a nickel layer on the surface of the particles. With increasing plating temperature, the difference in particle weight increased, indicating greater deposition of the coating and a thicker nickel layer formed on the surface of the SiC particles. Of course, it is worth noting that this increase in weight and thickness of the coating does not mean an improvement in quality, and as previously mentioned, at temperatures of 75°C and 95°C, respectively, the low and high reaction rates in the bath result in no coating or the creation of a non-uniform and clustered coating with a thickness between 18 and 25 μm on the surface of the SiC particles, which is clearly visible in the SEM images of the cross-section of the particles in Fig. 1.

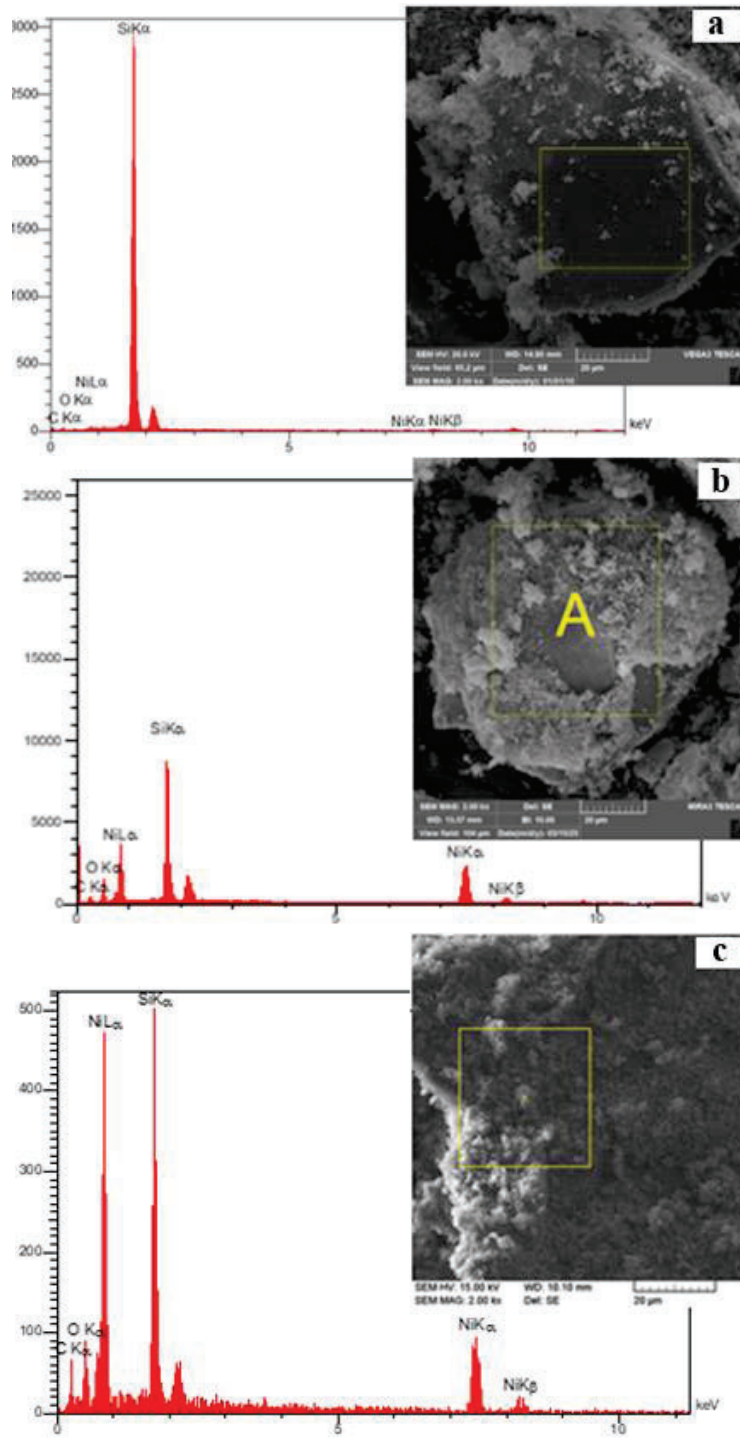


Fig. 2- EDS analysis of SiC particles electroless plated for 30 minutes at pH=13 and at temperatures of a) 75°C, b) 85°C, c) 95°C.

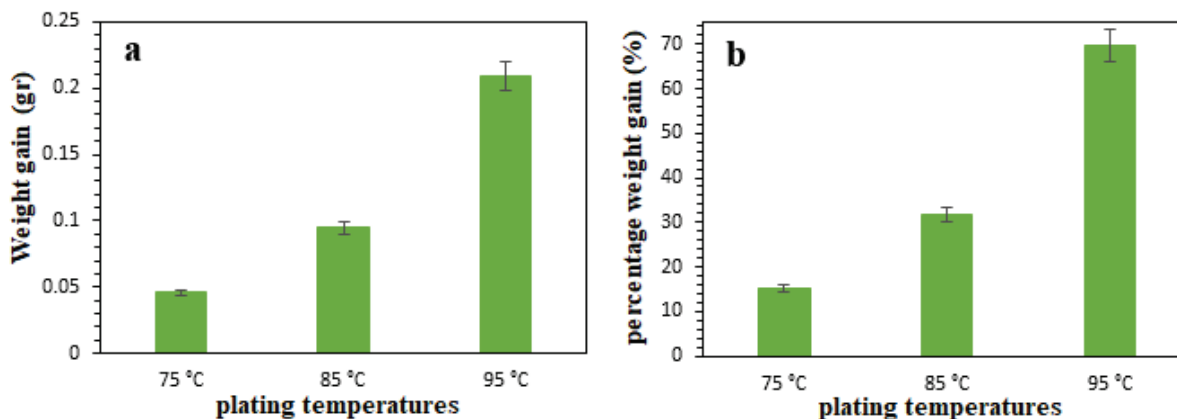


Fig. 3- a) Weight gain, b) percentage weight gain for SiC particles electroless plated for 30 minutes at pH=13 and at different plating temperatures.

#### IV. CONCLUSIONS

With increasing plating temperature, the thickness of nickel deposited on the surface of the particles increased, which was reflected in the increased intensity of Ni peaks in the phase analysis of the samples. This is due to more interactions and acceleration of the plating bath reactions, which results in an increase in the reduction rate of nickel ions and the deposition of more nickel coating on the surface of the SiC particles. At high temperatures, such as 95°C, the high rate of reactions in the bath causes the nickel coating to cluster and create a non-uniform and thick layer on the surface of the SiC particles. In contrast, with the plating process at 85°C, the nickel coating was deposited more uniformly on the surface of the SiC particles compared to temperatures of 75°C and 95°C, covering the surrounding area of the particles with a thickness of about 5 to 8 micrometers.

#### REFERENCES

- Ling, G. and Y. Li, *Influencing factors on the uniformity of copper coated nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders prepared by electroless plating*. Materials Letters, 2005. **59**(13): p. 1610-1613.
- Lu, X., et al., *Tribological behavior of SiC reinforced AZ91D composites manufactured by semisolid injection molding*. Journal of Materials Research and Technology, 2024. **28**: p. 4076-4087.
- Bharathi, P. and T.S. Kumar, *Mechanical characteristics and wear behaviour of Al/SiC and Al/SiC/B4C hybrid metal matrix composites fabricated through powder metallurgy route*. Silicon, 2023. **15**(10): p. 4259-4275.
- Kong, X., et al., *A Combined Investigation of Bending Behavior of a SiC Fiber-Reinforced Titanium Matrix Composite with Compressive and Tensile Tests*. Advanced Engineering Materials, 2024. **26**(22): p. 2400895.
- Zhuang, W., et al., *Experimental and numerical investigation on tensile behavior of SiCp/Fe composites reinforced with different size particles*. Advanced Composite Materials, 2022. **31**(5): p. 505-514.
- Zhang, Z., et al., *Microstructure evolution and solidification behaviour of ZrB<sub>2</sub>-SiC composite ceramics fabricated by laser surface zone-melting*. Journal of Materials Science & Technology, 2024. **190**: p. 145-154.
- Loto, R.T. and M. Udo, *Effect of SiC particle additions on the corrosion resistance, thermodynamic stability and surface morphology of Mg-Al alloy in sulphate and chloride media*. Materials Research Express, 2019. **6**(8): p. 0865g5.
- Liu, Y., et al., *Local electrochemical corrosion performance of nano-SiC/MAO composite coating on 6061-Al alloy*. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2022. **69**(6): p. 592-602.
- Chintada, S., S.P. Dora, and D. Kare, *Mechanical behavior and metallographic characterization of microwave sintered Al/SiC composite materials—an experimental approach*. Silicon, 2022. **14**(12): p. 7341-7352.
- Wan, Y., et al., *Effects of processing parameters, particle characteristics, and metallic coatings on properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> copper alloy matrix composites*. Powder metallurgy, 1998. **41**(1): p. 59-63.
- Zhang, P., et al., *Effects of Ni-coated graphite flake on braking behavior of Cu-based brake pads applied in high-speed railway trains*. Journal of Tribology, 2019. **141**(8): p. 081301.



12. Zhang, X., et al., *Study on the tribological performance of copper-based powder metallurgical friction materials with Cu-coated or uncoated graphite particles as lubricants*. Materials, 2018. **11**(10): p. 2016.
13. Xia, F., et al., *Effect of pulse current density on microstructure and wear property of Ni-TiN nanocoatings deposited via pulse electrodeposition*. Applied Surface Science, 2021. **538**: p. 148139.
14. Li, C., et al., *Research on the corrosion behavior of Ni-SiC nanocoating prepared using a jet electrodeposition technique*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2021. **30**(8): p. 6336-6344.
15. Karthikeyan, S. and L. Vijayaraghavan, *Investigation of the surface properties of heat treated electroless Ni-P coating*. Transactions of the IMF, 2016. **94**(5): p. 265-273.
16. Kundu, S., S. Das, and P. Sahoo. *Influence of load and temperature on tribological behaviour of electroless Ni-P deposits*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. IOP Publishing.
17. Palaniappa, M., G.V. Babu, and K. Balasubramanian, *Electroless nickel-phosphorus plating on graphite powder*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **471**(1-2): p. 165-168.
18. Abolkassem, S.A., et al., *Effect of consolidation techniques on the properties of Al matrix composite reinforced with nano Ni-coated SiC*. Results in Physics, 2018. **9**: p. 1102-1111.
19. Elkady, O.A., et al., *Microwave absorbing efficiency of Al matrix composite reinforced with nano-Ni/SiC particles*. Results in Physics, 2019. **12**: p. 687-700.
20. Devarakonda, S.K., *Preparation and characterization of electroless Ni coated nano alumina powder under different sensitization-activation conditions*. Metallurgical and Materials Engineering, 2021. **27**(3): p. 275-287.
21. ARVAS, C., et al., *DEVELOPMENT of Cu MATRIX COMPOSITE CONTACTORS REINFORCED by NICKEL COATED SiC*. Konya Journal of Engineering Sciences, 2023. **11**(4): p. 894-904.
22. Zhang, H., et al., *Preparation and microwave properties of Ni-SiC ultrafine powder by electroless plating*. Materials & design, 2007. **28**(4): p. 1369-1373.
23. Zou, G., et al., *Nickel layer deposition on SiC nanoparticles by simple electroless plating and its dielectric behaviors*. Powder Technology, 2006. **168**(2): p. 84-88.
24. Anik, M., E. Körpe, and E. Şen, *Effect of coating bath composition on the properties of electroless nickel-boron films*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(9): p. 1718-1727.
25. Yao, H., G.L. Zhu, and Y.Z. Wang, *Preparation of Ni-coated SiC Ceramic composite powder by electroless plating*. Applied Mechanics and Materials, 2012. **117**: p. 77-80.
26. Zou, H., et al., *Tribological behavior of copper-graphite composites reinforced with Cu-coated or uncoated SiO2 particles*. Materials, 2018. **11**(12): p. 2414.
27. Muench, F., *Electroless plating of metal nanomaterials*. ChemElectroChem, 2021. **8**(16): p. 2993-3012.
28. Pal, M.K., et al., *Investigation of the electroless nickel plated sic particles in sac305 solder matrix*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2020. **58**(9-10): p. 529-537.
29. Wang, B.B., et al. *Effect of Ni Coated SiC on Mechanical Properties of SiC/Fe Composites*. in *Key Engineering Materials*. 2014. Trans Tech Publ.
30. Uysal, M., et al., *Nanostructured core-shell Ni deposition on SiC particles by alkaline electroless coating*. Applied Surface Science, 2011. **257**(24): p. 10601-10606.
31. Zhu, X., *Processability of Nickel-boron Nanolayer Coated Boron Carbide*. 2008, University Libraries, Virginia Polytechnic Institute and State University.
32. Pázmán, J., et al., *Investigation of the electroless nickel plated SiC particles in metal matrix composites*. Powder Metallurgy Progress, 2010. **10**(2): p. 102-109.
33. Luo, L.-M., et al., *A specific chemical activation pretreatment for electroless nickel plating on SiC ceramic powders*. Powder Technology, 2013. **249**: p. 431-435.
34. Baskaran, I., et al., *Formation of electroless Ni-B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(24): p. 6888-6894.
35. Ma, X.-k., et al., *Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. **358**(1-3): p. 172-176.
36. Dong, H., X. Zhu, and K. Lu, *Morphology and composition of nickel-boron nanolayer coating on boron carbide particles*. Journal of materials science, 2008. **43**: p. 4247-4256.
37. Ahmadian, H., et al., *A novel strategy for activation technique for 6H-SiC substrates in electroless Ni-P plating processes*. Results in Engineering, 2024. **24**: p. 103126.
38. Nemane, V. and S. Chatterjee, *Nanomechanical, tribological, and scratch properties of electroless Ni-BW alloy and Ni-BW-SiC composite coatings*. Journal of Tribology, 2022. **144**(5): p. 051402.
39. Zhu, X., H. Dong, and K. Lu, *Coating different thickness nickel-boron nanolayers onto boron carbide particles*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(13): p. 2927-2934.
40. Ahmadian, H., et al., *Influence of initial surface roughness on the deposition and adhesion of electroless Ni-P plating on 6H-SiC substrate*. Results in Engineering, 2025. **25**: p. 103891.

## زیست توده سلولزی جدید به عنوان ماده تریبولکتریک با کارایی بالا برای برداشت انرژی

مأده طاهرخانی<sup>۱</sup>، غلامرضا پیرچراغی<sup>۲</sup>، راحله محمدپور<sup>۳</sup>، علیرضا کاویانی<sup>۴</sup>، فهمیه رمضان پور<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری تخصصی فناوری نانو، پژوهشکده علوم و فناوری‌های همگرا دانشگاه صنعتی شریف

<sup>۲</sup> دانشیار دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف

<sup>۳</sup> دانشیار پژوهشکده علوم و فناوری‌های همگرا دانشگاه صنعتی شریف

<sup>۴</sup> استادیار بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

<sup>۵</sup> پژوهشگر پژوهشکده علوم و فناوری‌های همگرا دانشگاه صنعتی شریف

Maedeh.taherkhani11@sharif.edu

### چکیده

افزایش روزافزون نیاز به منابع انرژی پاک، قابل حمل و قابل برداشت از محیط‌های مختلف، نانومولدهای تریبولکتریک (TENGs) را به عنوان گزینه‌ای امیدبخش در سیستم‌های بازیابی انرژی مکانیکی تلف شده مطرح کرده است. مواد تریبولکتریک آن دسته از موادی هستند که هنگام تماس با یکدیگر، اثر تریبولکتریک را در سطح خود نشان می‌دهند. در سال‌های اخیر، با آشکار شدن محدودیت‌ها و معایب پلیمرهای مصنوعی، استفاده از پلیمرهای طبیعی به دلیل مزایایی همچون تجدیدپذیری، زیست‌تخریب‌پذیری و سازگاری زیستی، مورد توجه ویژه پژوهشگران قرار گرفته است [۱]. زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی، گیاهان یا مواد گیاهی با مواد آلی طبیعی مختلف هستند. آن‌ها بخش عمده‌ای از مواد کربنی پایدار را تشکیل می‌دهند و همچنین مطلوب‌ترین منبع مواد خام برای تولید پایدار مواد بیوشیمیایی، بیواتانول و سوخت‌های زیستی هستند [۲]. در این میان، سلولز به عنوان فراوان‌ترین پلیمر طبیعی روی کره زمین، پتانسیل بالایی برای کاربرد در فناوری‌های نوین انرژی دارد [۳]. اکثر دیواره‌های سلولی گیاهان از سلولز، همی‌سلولز و لیگنین تشکیل شده‌اند، که لیگنین به عنوان چسبی بین اجزای سلولز و همی‌سلولز عمل می‌کند و همچنین سلولز حدود ۳۵ تا ۵۰ درصد وزن خشک زیست‌توده لیگنوسلولزی را تشکیل می‌دهد [۴]. در این پژوهش، برای نخستین بار از علف هرز سیزاب ایرانی (Veronica Persica) به عنوان یک منبع کم‌هزینه و در دسترس برای استخراج نانوسلولز استفاده شد. استخراج نانوسلولز با به‌کارگیری روش هیدرولیز اسیدی و با استفاده از سه پروتکل مختلف با غلظت‌ها و زمان‌های متفاوت انجام گردید. نمونه استخراج شده با درصد بلورینگی ۶۱/۵۷ درصد برای پوشش‌دهی الکتروود انتخاب شد. در مرحله بعد، کامپوزیت‌های نانوسلولز/پلی‌وینیل‌الکل (CNF/PVA) در سه نسبت مختلف (۳۰:۷۰، ۵۰:۵۰ و ۷۰:۳۰) تهیه گردید. ورق‌های استیل پس از انجام عملیات فعال‌سازی سطحی، درون این محلول‌های کامپوزیتی غوطه‌ور شده و پوشش‌دهی شدند. در نهایت، خواص الکتریکی نانومولدهای ساخته شده مورد ارزیابی جامع قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه با کمترین درصد سلولز (۳۰:۷۰) به بالاترین ولتاژ خروجی برابر با ۱۲.۹ ولت دست یافت، در حالی که نمونه با بیشترین درصد سلولز (۷۰:۳۰) بیشترین چگالی جریان خروجی را معادل ۰.۳۷ میکروآمپر تولید نمود. این پژوهش به وضوح قابلیت استفاده از نانوسلولز استخراج شده از پسماندهای گیاهی و علف‌های هرز را در ساخت نانومولدهای تریبولکتریک کارآمد و سازگار با محیط زیست به اثبات می‌رساند و گامی مهم در جهت توسعه فناوری‌های انرژی سبز مبتنی بر منابع طبیعی به شمار می‌رود.

کلمات کلیدی: نانوذرات تور تریبولکتریک بر پایه سلولز، سلولز نانوفایبر، استخراج سلولز از سیزاب ایرانی، کامپوزیت سلولز و پلی‌وینیل

الکل



## مراجع

- [1] V. U. Somkuwar, H. Garg, S. K. Maurya, and B. Kumar, "Advancements in natural fiber-based triboelectric nanogenerators: sustainable wearable energy harvesting," 2025, *Taylor and Francis Ltd.* doi: 10.1080/00405000.2025.2517914.
- [2] S. J. Owonubi, S. C. Agwuncha, N. M. Malima, G. B. Shombe, E. M. Makhatha, and N. Revaprasadu, "Non-woody Biomass as Sources of Nanocellulose Particles: A Review of Extraction Procedures," *Front Energy Res*, vol. 9, p. 608825, Apr. 2021, doi: 10.3389/FENRG.2021.608825/XML.
- [3] D. N. S. Hon, "Cellulose: a random walk along its historical path," *Cellulose*, vol. 1, no. 1, pp. 1–25, Mar. 1994, doi: 10.1007/BF00818796/METRICS.
- [4] A. Sharma, M. Thakur, M. Bhattacharya, T. Mandal, and S. Goswami, "Commercial application of cellulose nanocomposites – A review," *Biotechnology Reports*, vol. 21, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.btre.2019.e00316.



## Microstructure Control in Additive Manufacturing

Mahyar Hasanabadi<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Multi-Scale Additive Manufacturing Lab, Mechanical Engineering Department, University of Waterloo, Canada

\* [Mahyar.hasanabadi@uwaterloo.ca](mailto:Mahyar.hasanabadi@uwaterloo.ca)

**Abstract-** Additive Manufacturing (AM) is an advanced production technique that creates components by depositing material layer by layer. AM has been deployed industrially for producing metallic parts from alloys that pose challenges in traditional manufacturing processes, such as titanium alloys (Ti-alloys) [1]. While Ti-alloys are widely utilized across industries due to their exceptional strength-to-weight ratio, corrosion resistance, and toughness, machining titanium products is a complex endeavor [2]. Laser Powder Bed Fusion (LPBF) as a metallic AM method presents an optimal solution. LPBF has been recognized as an appealing fabrication process for producing metallic parts with customized properties; however, obtaining these properties is quite challenging due to the interaction of several independent parameters. The properties of an LPBF-made product are highly dependent on the process parameters, which directly impact the melting and solidification of the molten metal. Hence, an in-depth investigation into the effect of process parameters on the melting and solidification conditions is necessary for manufacturing a high-quality product with tailored properties [3].

The current research deals with LPBF of a recently developed Ti-alloy, Ti-5Al-5V-5Mo-5Cr (Ti-5553). Among Ti-alloys, the  $\beta$ -metastable Ti-5553 offers a wide processing window, good hardenability, and excellent heat treatability, making it a preferred material in the aircraft industry. To generate an LPBF process map for Ti-5553 and assess the influence of process parameters on the properties of printed parts, an integrated single-track to multi-layer method was systematically employed. An investigation into track morphology, melt pool geometry and melt pool microstructure composed of single-tracks was compared with a range of microscopic examinations and X-ray computed tomography measurements to multi-layer tracks to create a reliable process map. Following that, additional investigations were conducted on properties like mechanical performance and surface roughness, providing the manufacturer with additional information from each set of process parameters in order to guide the selection of processing parameters [4].

Since some aspects of solidification, such as temperature gradient and solidification rate, are not easily measurable experimentally, numerical modelling can provide an efficient solution for studying the correlation between the process parameters and the geometrical and thermal conditions of the LPBF-made melt pool. Hence, a numerical heat transfer modelling with a novel hybrid volumetric heat source has been proposed to simulate the LPBF of Ti-5553 alloy for the first time. The developed hybrid model, with an incredibly low modelling error, can predict melt pool geometry and thermal variables at different locations and time steps during melt pool solidification to estimate many important aspects of the microstructure formation, such as grain morphology, subgrain size, and grain growth direction [5].

The knowledge gained from the experimental and numerical analyses of melt pool solidification under various process conditions is used to propose the “laser post-exposure treatment” as an innovative method for in-situ microstructure control during the LPBF process. The laser post-exposure (PE) treatment is a secondary laser scanning with significantly lower energy input, conducted after the completion of the main laser scanning strategy on the loose powder and before spreading the new layer of powder. This in-situ microstructure control treatment results in the development of uniform, uninterrupted, and elongated grains [6]. A printed part utilizing post-exposure can exhibit characteristics comparable to directionally solidified (DS) products, which are widely used in industry for their enhanced anisotropic mechanical behavior. Furthermore, post-exposure can generate microstructures that respond in unexpectedly different ways to post heat treatments, offering valuable opportunities to tailor properties in LPBF Ti-alloys.

**Keywords** – Additive manufacturing, Laser powder bed fusion, Microstructure control, Simulation, Ti-alloy



## REFERENCES

- [1]. E. Toyserkani, D. Sarker, O. Obehi Ibhadode, F. Liravi, P. Russo, and K. Taherkhani, *Metal Additive Manufacturing*, 1st ed. New Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2021.
- [2]. C. Peters and M. Leyens, *Titanium and Titanium Alloys*. Wiley, 2003. doi: 10.1002/3527602119.
- [3]. T. DebRoy *et al.*, “Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties,” *Prog Mater Sci*, vol. 92, pp. 112–224, 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.
- [4]. M. Hasanabadi, A. Keshavarzkermani, N. Azizi, H. Asgari, A. Gerlich, and E. Toyserkani, “Systematic investigation into laser powder bed fusion of Ti-5553 through single-track and multi-layer studies for tailored manufacturing solutions,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 33, pp. 4008–4022, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.jmrt.2024.10.057.
- [5]. M. Hasanabadi, S. Imani Shahabad, A. Keshavarzkermani, R. Eybel, A. Gerlich, and E. Toyserkani, “A numerical modelling for laser Powder-bed fusion of Ti-alloy with a hybrid heat Source: An investigation on solidification and microstructure formation,” *Opt Laser Technol*, vol. 174, no. January, p. 110647, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.optlastec.2024.110647.
- [6]. M. Hasanabadi, A. Keshavarzkermi, H. Asgari, N. Azizi, A. Gerlich, and E. Toyserkani, “In-situ microstructure control by laser post-exposure treatment during laser powder-bed fusion,” *Additive Manufacturing Letters*, vol. 4, no. October 2022, p. 100110, 2023, doi: 10.1016/j.addlet.2022.100110.

# مطالعه، بررسی و تولید آزمایشگاهی سرامیک $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-xY}_2\text{O}_3$ به روش پلاسمای جرقه ای

حسین توکلی<sup>۱</sup>، غلامحسین برهانی<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی مواد-مجتمع دانشگاهی علم مواد و مواد پیشرفته-دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان

۲- هیئت علمی مجتمع دانشگاهی علم مواد و مواد پیشرفته-دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان

h114125t@gmail.com

## چکیده:

سرامیک های کامپوزیتی دما بالا در سال های اخیر جایگاه مناسبی را به خود اختصاص داده است. در این راستا به طور خاص ، سرامیک های ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) همراه با افزودنی های سرامیکی در کاربردهای دما بالا مورد استفاده های مکرر قرار گرفته اند . سرامیک های ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ، پس از تف جوشی پلاسمای جرقه ای<sup>۲</sup> (SPS) به کمک فاز مایع در دماهای بالا، تحت فشار مضاعف، می توانند به عنوان مواد ساینده ، برشی ، مواد نسوز و پوشش های سطحی در شرایط سخت مورد استفاده قرار گیرند. در این تحقیق ، به بررسی تأثیر مقدار ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) بر چگالی ، سختی و ریز ساختار سرامیک ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-xY}_2\text{O}_3$ ) پس از عملیات (SPS) پرداخته شد. عملیات تف جوشی در محدوده دمایی ۱۷۵۰-۱۸۰۰ درجه سانتی گراد تحت فشار ۵۰ مگاپاسکال صورت گرفت. ارزیابی های میکروسکوپی و فیزیکی نشان داد ، سرامیک ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) با افزودن ۲درصد ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) از نظر ساختار میکروسکوپی و خواص فیزیکی، نمونه بهینه می باشد . بالاترین چگالی نسبی (۹۳٪)، سختی HV10- (1892kg/f) و چقرمگی شکست (10 MPa.Vm) برای نمونه های بهینه حاصل شد . ساختار میکروسکوپی نمونه ها نشان داد کمترین تخلخل در نمونه های با ۲درصد ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) حاصل می شود .

کلمات کلیدی: سرامیک نیتريد سيليسیوم<sup>۱</sup> ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )، اکسید ایتريوم<sup>۲</sup> ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ، خواص مکانیکی ، خواص فیزیکی،

## ۱- معرفی

سرامیک های ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) به دلیل ویژگی های برجسته ای مانند استحکام در دمای بالا، مقاوم در برابر خوردگی ، مقاومت در برابر شوک حرارتی، ضریب انبساط حرارتی پایین، خواص مکانیکی عالی و چگالی کم به طور گسترده در کاربردهای ساختاری و عملکردی مورد استفاده قرار گرفته اند [1-2] . تحقیقات نشان داده است، با افزایش درصد فاز  $\beta$  در ساختار سرامیک های ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )، سختی و چقرمگی شکست افزایش یافته است و رشد ساختار فاز  $\beta$  در سرامیک های ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )، آن را بعنوان یک سرامیک پر کاربرد در صنعت بلبرینگ ها و ابزارهای برش تبدیل کرده است [1-3] . برای دستیابی به تراکم کامل در سرامیک های ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) بهتر است از افزودنی جهت افزایش سیالیت و همچنین از فشار در زمان تف جوشی استفاده گردد. زیرا درجه بالای پیوند کووالانسی باعث می شود انتقال جرم در حالت جامد بسیار کند شود و از چگالش کامل جلوگیری می کند [4].

1-Silicon nitride ceramic ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )

2- Yttrium oxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )

در حالت تف جوشی متداول (تف جوشی معمولی) بدون مواد افزودنی، منافذ بین ذرات بصورت تخلخل باقی می ماند ولی با اضافه کردن مواد افزودنی و ایجاد فاز مایع ، نفوذ خود به خودی منافذ، توسط فاز مایع پیوسته، امکان رسیدن به چگالی کامل در حین تف جوشی را تضمین می کند [4-5].

تف جوشی پلاسمای جرقه ای<sup>۱</sup> (SPS) یکی از تکنیک های مدرن برای سنتز و چگالش سرامیک ها می باشد. (SPS) پدیده ای است که مبتنی بر تولید جریان الکتریکی با پالس بالا در محیط خلا می باشد. میدان الکتریکی اعمال شده و فشار تک محوری باعث حذف ناخالصی های روی سطح ذرات، کاهش دمای تف جوشی و کوتاه شدن زمان پخت می شود که در نهایت چگالی کامل حاصل می شود [12-13].

در محدوده سال های ۲۰۰۵ تا کنون پژوهش های زیادی در رابطه با تف جوشی سرامیک های (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) صورت گرفته است [1-16]. اما در مورد سرامیک (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-xY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) پژوهش های کم انجام شده و بسیار محدود مورد توجه قرار گرفته شده است [10-11]. برخی پژوهش ها برای تف جوشی پلاسمای جرقه ای سرامیک های (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) با استفاده از (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) در کنار افزودنی های تف جوشی دوگانه، مانند: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6-7] و Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO [8-9] انجام شده است. اکس یو<sup>۱</sup> و همکاران [10] از تف جوشی سرامیک (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) با پودر اولیه β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> به همراه ۱۰ درصد وزنی (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) با عملیات جامد سازی (SPS)، اثر مقدار (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) بر پلاستیسیته ی نمونه ها را بررسی کرده اند. و همچنین لونت کوراگلو<sup>۲</sup> و همکاران [11]، از تف جوشی سرامیک های (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) با پودر اولیه α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و عملیات جامد سازی (SPS)، اثر فشار و دما بر خواص مکانیکی را گزارش کرده اند. از این رو، مطالعات محدودی در زمینه ساخت سرامیک های (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) با پودر اولیه α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و همراه با افزودنی (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) و عملیات جامد سازی (SPS) وجود دارد.

در این تحقیق، برای ساخت سرامیک های α/β-(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) همراه با افزودنی (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) از عملیات جامد سازی (SPS) استفاده شد. نتایج نشان داد، عملیات (SPS) با تولید گرمای مورد نیاز و همچنین ایجاد فشار هم زمان، موجب دستیابی به دانسیته کامل و کاهش تخلخل می شود [14]. ریزساختار متراکم تر، منجر به افزایش نسبی سختی (HV10-1892 kg/f) شد. سرامیک (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) به عنوان سرامیک های خود تقویت شده شناخته می شود زیرا در استحاله فازی تشکیل دانه های β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>، چقرمگی شکست را افزایش می دهند [12]. تاثیر مقدار (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) بر چگالی، سختی و ریز ساختار سرامیک (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-xY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت.

## ۲- روش آزمایش

پودر تجاری (α, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- Pishro Ceramic Mehr Company - Tehran) با اندازه دانه های نانو و درجه خلوص بالاتر از ۹۹ درصد، به عنوان پودر اولیه تهیه شد. همچنین از پودر (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Pishro Ceramic Mehr Company - Tehran) با درجه خلوص ۹۹٫۹ به عنوان کمک تف جوشی با مقدار ۱ و ۲ درصد وزنی استفاده شد. مخلوط های پودری در یک آسیاب سیاره ای با ساچمه های شیشه ای (SiO<sub>2</sub>) به قطر ۱۰ میلیمتر به مدت زمان ۲ ساعت همگن شدند. سپس مخلوط پودری به صورت مجزا در یک قالب فلزی با قطر ۱۵ میلیمتر تحت فشار ۱۵۰ Mpa متراکم شدند. نمونه ها پس از خارج کردن از قالب فلزی در قالب گرافیتی با قطر ۱۶ میلیمتر قرار داده شدند. فویل گرافیت با ضخامت ۰٫۵ میلیمتر برای از بین بردن واکنش بین قالب گرافیت و پودر بین دیواره قالب و نمونه های خام قرار داده شد. عملیات (SPS) در دمای ۱۷۰۰-۱۷۵۰ درجه سانتی گراد و فشار تک محوری ۵۰ Mpa به مدت زمان ۱۵ دقیقه انجام شد. سرعت گرمایش ۱۰۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه ثابت بود و نرخ سرد کردن تقریباً ۶۰۰ درجه سانتی گراد در دقیقه صورت پذیرفت.

چگالی ظاهری نمونه های تف جوشی شده با روش ارشمیدس اندازه گیری شد. تجزیه و تحلیل فازها بصورت کمی و کیفی با دستگاه XRD مدل (D8 ADVANCE- Company Bruker) انجام شد.

گازارا و مسی<sup>۲</sup> بر اندازه گیری درصد وزنی فازها توسط دستگاه XRD را بصورت کمی گزارش کرده اند. این اندازه گیری بر اساس شدت طول پراک و ضخامت کریستالی، مطابق با فرمول زیر انجام شده است [15].

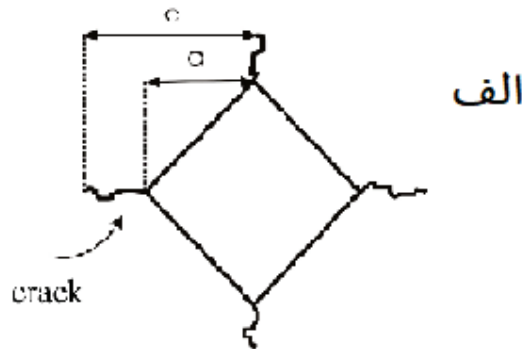
1-Spark plasma sintering (SPS)

2- Gazzara & Messier

$$\beta - Si_3N_4 (wt. \%) = \frac{I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}}{I_{\alpha(102)} + I_{\alpha(210)} + I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}}$$

با توجه به کد مرجع 96-100-1245 در گزارش XRD، صفحات کریستالی (101) و (210) در فاز  $\beta$  سرامیک ( $Si_3N_4$ )، در درجه های  $2\theta$ ، دارای 33.6 و 36 درجه قابل شناسایی می باشند. و همچنین با توجه به کد مرجع 96-100-1239 در گزارش XRD، صفحات کریستالی (102) و (210) در فاز  $\alpha$  سرامیک ( $Si_3N_4$ )، در درجه های  $2\theta$ ، دارای 34.5 و 35.3 درجه قابل شناسایی می باشند.

تصاویر متالوگرافی با میکروسکوپ مدل (YB530) و محلول اچ اسید فسفریک در بزرگنمایی های ۵۰ و ۱۰۰ و ۲۰۰ و ۵۰۰ صورت گرفت. سختی ویکرز (HV) توسط دستگاه تست سختی (huayin - hv-50a) در دانشگاه صنعتی مالک اشتر تعیین شد. چقرمگی شکست<sup>1</sup> (KIC) نمونه ها با روش شکست فرورفتگی (IF) تعیین و بر اساس معادله زیر محاسبه شد [16].



$$K_{IC} = 0.16(c/a)^{-1.5} (Ha^{1/2})$$

ب

شکل ۱. الف) شماتیکی از اثر فرورونده در آزمایش سختی ویکرز و نوع ترک ایجاد شده. ب) معادله ایوانز [16]

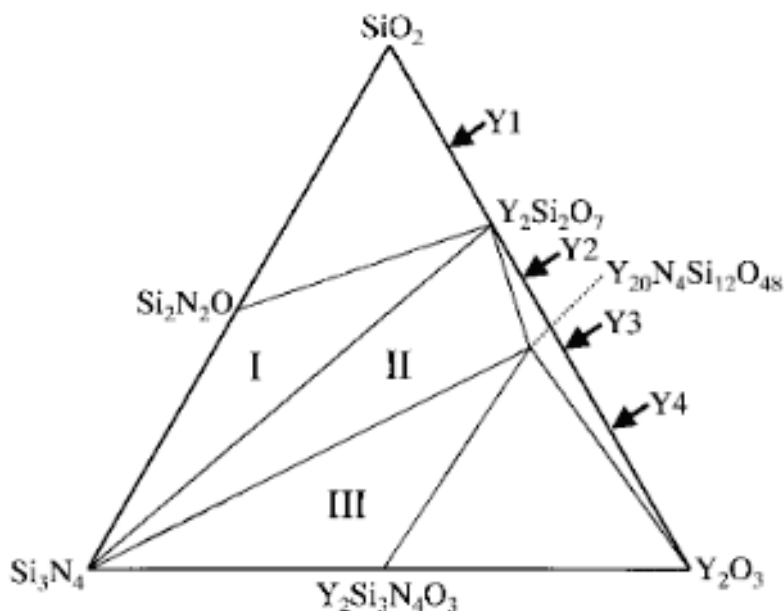
### ۳- نتایج و بحث

هدف این پژوهش بررسی تاثیر مقدار (۱ و ۲ و ۴ درصد وزنی)  $Y_2O_3$  بر سرامیک  $Si_3N_4$  در حین تف جوشی فاز مایع می باشد. با این حال، دستیابی به چگالی بالا در سرامیک های مبتنی بر نیتrideها نه تنها توسط فاز مایع بلکه با بهینه کردن پارامتر فشار و دما امکان پذیر است [4]. چگالی ارشمیدس برای نمونه ( $\beta$ -SN-4Y) با ۴ درصد وزنی  $Y_2O_3$  2.049 gr/cc بدست آمد که این مقدار معادل ۶۲٫۶۸٪ نسبت به چگالی تئوری می باشد.

در نمونه ( $\beta$ -SN-1Y) با مقدار یک درصد  $Y_2O_3$ ، چگالی ارشمیدس به 2.55 gr/cc افزایش یافت. کاهش درصد ماده افزودنی، منجر به دستیابی چگالی نسبی بالاتر (۷۹٪) شد. به نظر می رسد در صورتیکه در حین عملیات تف جوشی، مقدار نسبی فاز مایع افزایش یابد موجب درشت شدن دانه های  $Si_3N_4$  می گردد و افزایش دانه می تواند در کاهش دانسیته موثر باشد. ایکس-یو [10] افزایش دانسیته را به کاهش دانه های سرامیکی  $Si_3N_4$  نسبت داده است. در صورتیکه ۴ درصد  $Y_2O_3$  در ساختار به حالت مذاب درآید، این مذاب در حالت اشباع قرار می گیرد و دانه های ریز اولیه  $Si_3N_4$  با یکدیگر حالت دوقلویی تشکیل داده و افزایش دانه را به دنبال دارد. بایستی این مقدار فاز مایع بهینه گردد.

مخفف Criticl به معنی بحرانی (C) - ترک با جبهه دلخواه (II) - ضریب شدت تنش (K)-KIC-1

در این راستا مقدار آن تا ۱ درصد کاهش دادیم و افزایش نسبت دانسیته ۷۹,۸۳٪ را مشاهده کردیم. با توجه به عدم دستیابی به دانسیته کامل، مقدار  $Y_2O_3$  را در نمونه ( $\beta$ -SN-2Y) به ۲ درصد افزایش دادیم و به مقدار دانسیته نسبی حدود ۷۰٪ رسیدیم. با این حال، چگالی اندازه گیری شده کمتر از چگالی تئوری بود. طبق بررسی های انجام شده تحقیقات نشان داد، در صورت ایجاد یک شرایط استحاله فازی ( $\alpha$  به  $\beta$ ) چگالش بهتری ایجاد می گردد [4]. چانگ-مین وانگ<sup>۲</sup> و همکاران [17] تبدیل فاز  $\alpha$  به  $\beta$  در  $Si_3N_4$  را در دمای بالای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد در حضور یک فاز مایع از طریق فرآیند رسوب مجدد محلول اعلام کرده اند. جهت دستیابی به این موضوع از پودر اولیه  $\alpha$ - $Si_3N_4$  استفاده شد. در این راستا در نمونه ( $\alpha$ -SN-2Y) از پودر اولیه  $\alpha$ - $Si_3N_4$  و افزودن ۲ درصد اکسید ایتريوم ( $Y_2O_3$ ) موجب افزایش دانسیته حدود ۹۳٪ نسبت به دانسیته تئوری شد. طبق شکل ۲ (نمودار تعادلی  $Si_3N_4 - xY_2O_3 - SiO_2$  در دمای ۱۸۵۰ درجه سانتی گراد [6])، دلیل اصلی انتخاب ۲ درصد وزنی ( $Y_2O_3$ ) این است که امکان تشکیل فاز های میانی  $Y_{20}N_4Si_{12}O_{48} - Y_2Si_3N_4O_3$  در حالت PM کم می باشد و فاز ( $Si_3N_4$ ) کامل وجود دارد. در دمای بالاتر از ۱۷۵۰ درجه سانتی گراد امکان شکل گیری مقداری  $SiO_2$  در ساختار وجود دارد [6].



شکل ۲. نمودار فازی  $Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2$  در دمای ۱۸۵۰ درجه سانتیگراد، که به صورت شماتیک از نتایج شناسایی فاز XRD ساخته شده است [6].

شده است [6].

در نهایت، در نمونه ( $\alpha$ -SN-2Y) با اعمال هم زمان فشار ۵۰ مگاپاسکال و دمای ۱۷۵۰ درجه سانتیگراد، چگالی ارشمیدس 2.981gr/cc معادل چگالی نسبی (۹۲,۹۲٪) به دست آمد. با توجه به تحقیقات انجام شده، در صورتیکه تنها از تف جوشی متداول (تف جوشی معمولی) استفاده شود دانسیته به مقدار موثر افزایش نمی یابد و مقدار آن کمتر از ۸۰٪ گزارش شده است [12-13]. پس نشان می دهد فشار، در ضمن عملیات تف جوشی، می تواند به افزایش چگالی (دانسیته) کمک نماید. این عملیات نشان داد که ایجاد شرایط استحاله فازی، در دمای ۱۷۵۰ درجه سانتی گراد و نگهداری در این دما، بر چگالش بسیار موثر می باشد. دلیل آن می تواند به جریان الکتریکی پالسی (SPS) بالا و فشار خارجی و ایجاد فشار در نمونه ها در دمای بالا باشد، که با نگهداری در دمای تف جوشی، نه تنها باعث ایجاد شرایط استحاله فازی  $\alpha$  به  $\beta$  می شود، بلکه تغییر شکل پلاستیک و خزش را نیز امکان پذیر می سازد که باعث انتقال جرم می گردد [4-5-12]. در نتیجه، تراکم تقریباً بالای سرامیک ( $Si_3N_4$ ) تحت شرایط بهینه (دمای ۱۷۵۰ درجه سانتی گراد و فشار ۵۰ مگاپاسکال و همچنین نگهداری ۱۵ دقیقه در دمای تف جوشی) با استفاده از ۲ درصد وزنی ( $Y_2O_3$ ) به دست آمد.

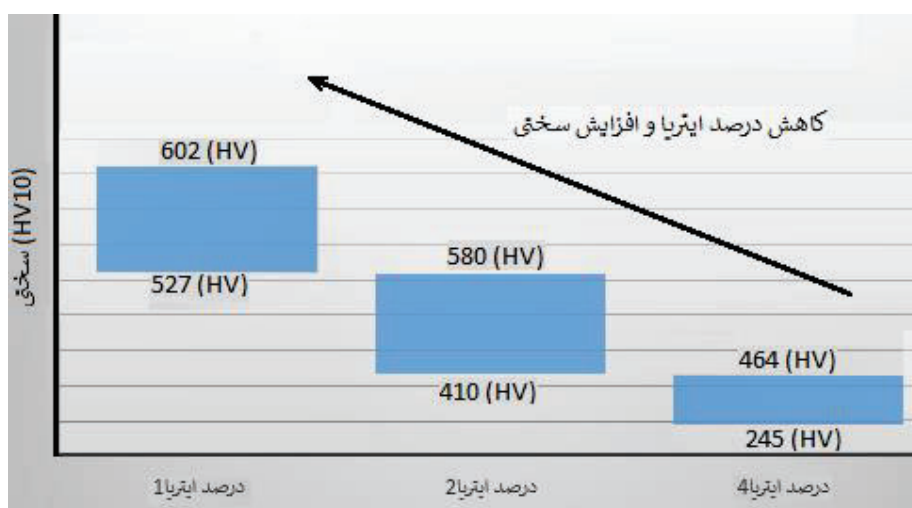
1- X. Xu [10]

2- CHONG-MINWANG

پارامترهای تف جوشی و خواص فیزیکی (چگالی) و خواص مکانیکی (سختی) در جدول ۱ آورده شده است. جدول ۱ نشان می دهد با استفاده از پودر اولیه  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  با افزایش  $\text{Y}_2\text{O}_3$  مقدار سختی کاهش می یابد. شکل ۳ این کاهش را به وضوح نشان می دهد. در ادامه، نتایج جدول ۱ نشان می دهد با استفاده از پودر اولیه  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  مقدار سختی تا ۱۸۹۲ ویکرز (HV10) افزایش یافت که تقریباً ۳ برابر سختی بدست آمده نسبت به استفاده از پودر اولیه  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  می باشد.

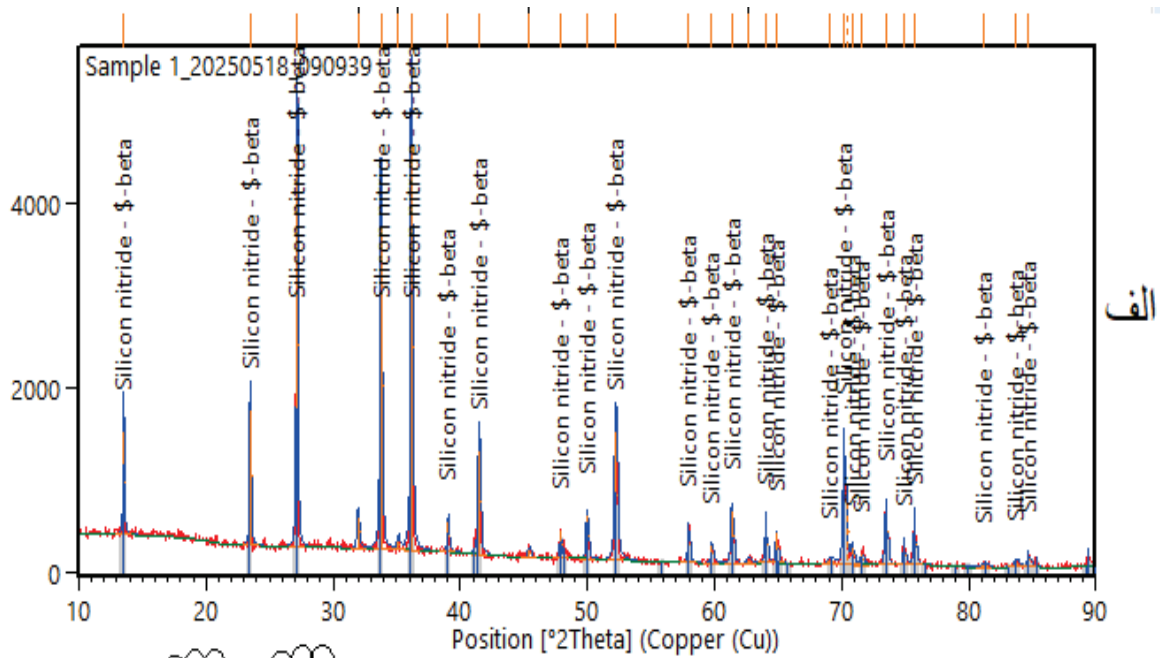
جدول ۱. خواص فیزیکی (چگالی) و مکانیکی (سختی) از نمونه های  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-xY}_2\text{O}_3$  در دمای ۱۷۰۰-۱۷۵۰ درجه سانتی گراد و فشار ۵۰ مگاپاسکال

شماره نمونه	درصد ایتريوم	چگالی ارشمیدس	چگالی تئوری	چگالی نسبی	سختی
SN-1Y- $\beta$	1%	2/4 gr/cm <sup>3</sup>	3/194 gr/cm <sup>3</sup>	75/14% 79/83%	۵۲۷-۶۰۲ ویکرز ۱۰ Kg
SN-2Y- $\beta$	2%	2/18 gr/cm <sup>3</sup>	3/108 gr/cm <sup>3</sup>	70/12%	۴۱۰-۵۸۰ ویکرز ۱۰ Kg
SN-4Y- $\beta$	4%	2/024 gr/cm <sup>3</sup>	3/229 gr/cm <sup>3</sup>	62/68% 77/11%	۲۴۵-۴۶۴ ویکرز ۱۰ Kg
$\alpha$ -SN-2Y	2%	2/981 gr/cm <sup>3</sup>	3/208 gr/cm <sup>3</sup>	93/34%	۱۸۱۸-۱۸۹۲ ویکرز ۱۰ Kg

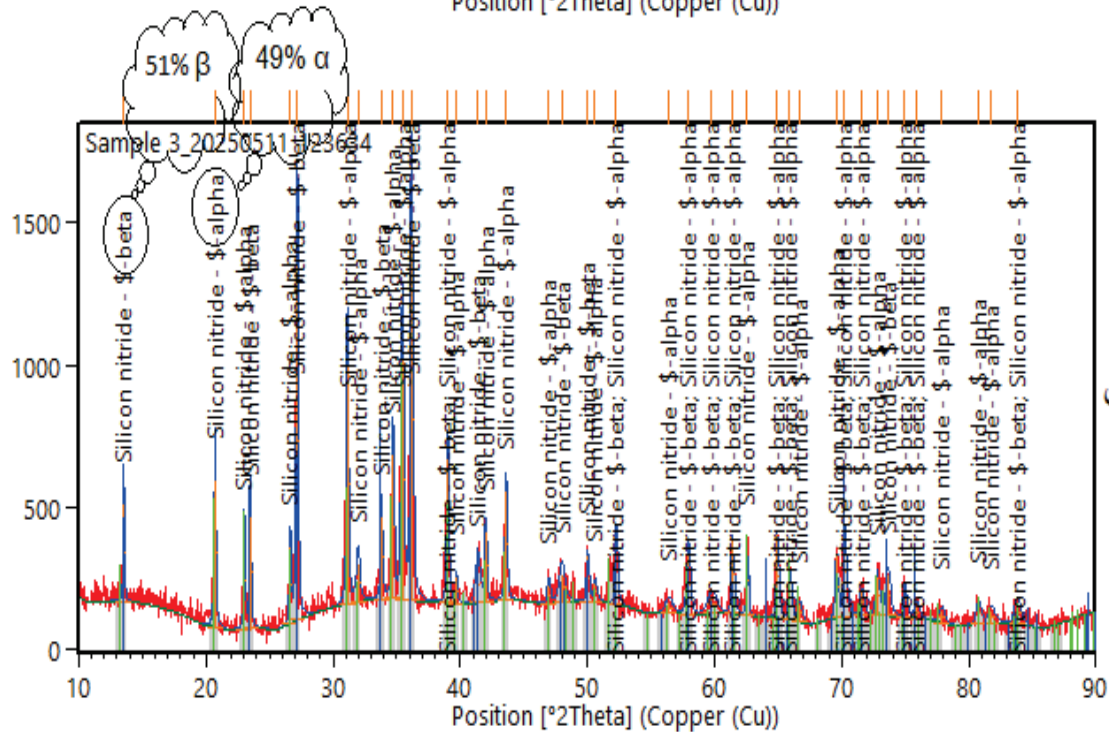


شکل ۳. کاهش درصد ایتريوم باعث افزایش سختی ویکرز از 464HV به 602HV افزایش یافت.

الگوهای XRD در نمونه ۲ و ۴ درصد  $\text{Y}_2\text{O}_3$  در شکل ۴ آورده شده است. نمونه ی ( $\beta$ -SN-2Y) به دلیل استفاده پودر اولیه  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  صرفاً از فاز کریستالی  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  تشکیل شده اند. در نمونه ( $\alpha$ -SN-2Y) بدلیل استفاده از پودر اولیه  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  پس از عملیات تف جوشی شامل فازهای  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  و  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  می باشد که نشان دهنده استحاله فازی در حین عملیات تف جوشی تحت فشار می باشد. در نمونه SN-( $\alpha$ -2Y)، درصد وزنی فاز  $\beta$  ۵۱ درصد بدست آمد. به نظر می رسد  $\text{Y}_2\text{O}_3$  به عنوان یک کمک تف جوش و کاهش دمای یوتکتیک، باعث شکل گیری فاز  $\beta$  شده است. ذرات  $\alpha$  در فاز مایع سیلیکات حل می شوند و سپس به صورت  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  رسوب می کنند و همچنین از تجمع مواد افزودنی جلوگیری می نماید [4-15]. نتایج نشان داد ایجاد شرایط استحاله فازی باعث افزایش چگالی و سختی شده است.



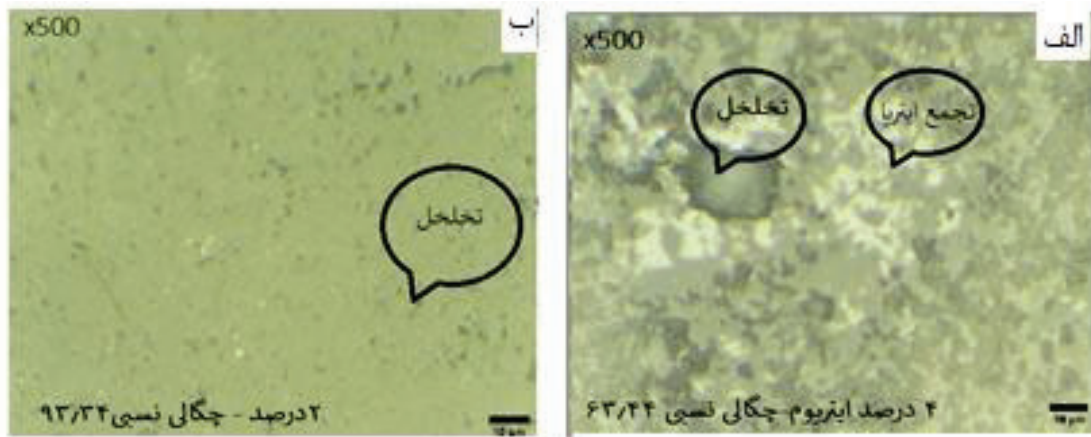
الف



ب

شکل ۴. الف) در الگوی XRD نمونه ی (β-SN-4Y) با پودر اولیه β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> صرفاً فاز β مشاهده گردید. ب) در الگوی نمونه ی (α-SN-2Y) با پودر اولیه α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> استحاله فازی و تبدیل فاز α به β در حدود ۵۱ درصد مشاهده شد.

در تصاویر متالوگرافی (شکل ۵ الف) نمونه (β-SN-4Y) با پودر اولیه β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و ۴ درصد Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> نشان می دهد که نه تنها در ساختار تخلخل وجود دارد بلکه مقداری تجمع Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به صورت غیر یکنواخت در ساختار مشاهده می گردد در صورتیکه در (شکل ۵ ب) نمونه (α-SN-2Y) با پودر اولیه α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و ۲ درصد Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، تنها مقدار تخلخل کمتر از ۸ درصد وزنی مشاهده می گردد این می تواند به دلیل ایجاد استحاله فازی و جلوگیری از تجمع فاز مایع در حین تف جوشی باشد.



شکل ۵. الف) نمونه (β-SN-4Y) با پودر اولیه  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  - ب) نمونه (α-SN-2Y) با پودر اولیه  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

#### ۴- نتیجه گیری

۱- سنتز سرامیک  $\text{Si}_3\text{N}_4$  با پودر اولیه  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  به همراه ۲٪ پودر  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ، چگالی حدود ۷۰٪ بدست آمد و درصد وزنی تخلخل حدود ۳۰٪ بدست آمد که بهینه نبود.

۲- سنتز سرامیک  $\text{Si}_3\text{N}_4$  با پودر اولیه  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  به همراه ۲٪ پودر  $\text{Y}_2\text{O}_3$  چگالی به حدود ۹۳٪ افزایش پیدا کرد و درصد وزنی تخلخل کمتر از ۸٪ بدست آمد.

۳- سختی نمونه، با پودر اولیه  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  به همراه ۲٪ پودر  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ، ۱۸۹۲-HV10 بدست آمد.

۴- چقرمگی شکست نمونه، با پودر اولیه  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  به همراه ۲٪ پودر  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ،  $10 \text{ MPa}\cdot\text{Vm}$  بدست آمد.

#### ۵- منابع

- [1] E.J. Hierra, J.A. Salazar, Silicon Nitride: Synthesis, Properties and Applications, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2012.
- [2] X. Xu, T. Nishimura, N. Hirosaki, R.J. Xie, Y. Zhu, Y. Yamamoto, H. Tanaka, New strategies for preparing nanosized silicon nitride ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 934–937, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00187.x>.
- [3] N. Nishiyama, R. Ishikawa, H. Ohfuji, H. Marquardt, A. Kurnosov, T. Taniguchi, B. N. Kim, H. Yoshida, A. Masuno, J. Bednarcik, E. Kulik, Y. Ikuhara, F. Wakai, T. Irifune, Transparent polycrystalline cubic silicon nitride, Sci. Rep. 7 (2017) 1–8, <https://doi.org/10.1038/srep44755>.
- [4] M.N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, second ed., Marcel Dekker Inc., New York, 2003
- [5] S.J.L. Kang, Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure, first ed., Elsevier Butterworth-Heinemann, Massachusetts, 2005
- [6] M. Sukanuma, Y. Kitagawa, S. Wada, N. Murayama, Pulsed electric current sintering of silicon nitride, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 387–394, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03310.x>.
- [7] L. Ceja-C'ardenas, J. Lemus-Ruiz, D. Jaramillo-Vigueras, S.D. De La Torre, Spark plasma sintering of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  as additives and its morphology transformation, J. Alloys Compd. 501 (2010) 345–351, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.102>.

- [8] X. Lu, X. Ning, W. Xu, H. Zhou, K. Chen, Study on thermal conductivity of spark-plasma-sintered silicon nitride ceramics, *Key Eng. Mater.* 280–283 (2005) 1259–1262, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.280-283.1259>.
- [9] F.L. Yu, Y. Bai, P.D. Han, Q.L. Shi, S. Ni, J.H. Wu, Spark plasma sintering of  $\alpha/\beta$  Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics with MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as sintering additives, *J. Mater. Eng. Perform.* 25 (2016) 5220–5224, <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2372-1>.
- [10] X. Xu, T. Nishimura, N. Hirotsuki, R.J. Xie, Y. Yamamoto, H. Tanaka, Effect of sintering additives on superplastic deformation of nano-sized  $\beta$ -silicon nitride ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1745–1747, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.00951.x>
- [11] Levent Koroglu , Gizem Ak , Semra Kurama , Spark plasma sintering of translucent polycrystalline  $\alpha/\beta$ -silicon nitride ceramics with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive , Available online 15 February 2023 , <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127490>
- [12] M. Suárez, A. Fernández, J.L. Menéndez, R. Torrecillas, H.U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner, T. Kessel, Challenges and opportunities for spark plasma sintering: a key technology for a new generation of materials, in: B. Ertug (Ed.), *Sintering Applications*, IntechOpen, 2013, pp. 319–342, <https://doi.org/10.5772/53706>.
- [13] D.V. Quach, J.R. Groza, A. Zavaliangos, U. Anselmi-Tamburini, Fundamentals and applications of field/current assisted sintering, in: Z.Z. Fang (Ed.), *Sintering of Advanced Materials - Fundamentals and Processes*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2010, pp. 249–275, <https://doi.org/10.1533/9781845699949.2.249>.
- [14] Z.Y. Hu, Z.H. Zhang, X.W. Cheng, F.C. Wang, Y.F. Zhang, S.L. Li, A review of multiphysical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: fundamentals and applications, *Mater. Des.* 191 (2020), 108662, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108662>.
- [15] D. Bučevac, S. Bošković, B. Matović, Kinetics of the  $\alpha$ - $\beta$  phase transformation in seeded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics, *Sci. Sinter.* 40 (2008) 263–270, <https://doi.org/10.2298/SOS0803263B>.
- [16] E. Rocha-Rangel, Fracture toughness determinations by means of indentation fracture, in: J. Cuppoletti (Ed.), *Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry*, IntechOpen, 2011, pp. 21–38, <https://doi.org/10.5772/18127>.
- [17] CHONG - MIN WANG \* F. L. RILEY\* M. MITOMO- Review Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects- *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 31 (1996) 5281-5298 -



## 4D printing of cellular structure damper of iron base shape memory alloy using wire arc additive manufacturing

Ali Vaseghianfard<sup>1</sup>, Maryam Mohri<sup>2</sup>, Hossein Heydarinouri<sup>2</sup>, Mahmoud Nili Ahmadabadi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

<sup>2</sup> Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology

\*(corresponding author email address: nili@ut.ac.ir)

**Abstract-** Recently, Jafarabadi et al [1] explored seismic dampers fabricated from Fe-SMAs via powder bed fusion additive manufacturing. Their evaluation of two Fe-SMA compositions revealed significant potential for energy absorption in seismic-protection applications [1].

The present study focuses on the fabrication, process optimization, and mechanical evaluation of architected structures made from Fe-based shape memory alloy (Fe-SMA) using Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM). The work includes wire production, optimization of parameters, design of deposition path strategies, heat treatment of printed walls, and compression-testing-based mechanical assessment of the carbon steel and Fe-SMA specimens.

Feedstock preparation began by reducing the diameter of 18-mm Fe-SMA rods through hot forging and hot shape rolling to approximately 5 mm, followed by wire drawing to obtain a final diameter of 0.8 mm suitable for WAAM processing.

WAAM parameters including current, voltage, travel speed, and wire feed rate were optimized by printing multiple single-layer tracks of carbon steel and Fe-SMA.

After final deposition path strategies refinement, carbon steel and Fe-SMA specimens were successfully printed with final heights of approximately 13 mm and 11 mm, respectively.

Printed Fe-SMA walls were subjected to two heat-treatment conditions: aging at 750 °C for 6 h and double-aging at 485 °C for 6 h. Tensile and bending specimens extracted from these walls were tested under both conditions. Results were used to select the suitable heat-treatment route for damper fabrication.

Mechanical evaluation of the printed dampers was performed through cyclic compression testing. Fe-SMA specimen reached a displacement of approximately 14 mm under continuous loading. In cyclic tests, both carbon steel and Fe-SMA dampers were compressed to 10 mm for six repeated cycles, and Digital Image Correlation (DIC) was used to monitor strain distribution during loading. After each cycle, Fe-SMA specimen was thermally recovered at 200 °C for 30 min to restore their original geometry.

Force–displacement data were used to calculate energy absorption versus nominal strain, as well as energy absorption and energy dissipation per unit volume versus compressive strength. The comparison between carbon steel and Fe-SMA dampers provided input for refining geometric parameters for larger-scale designs.

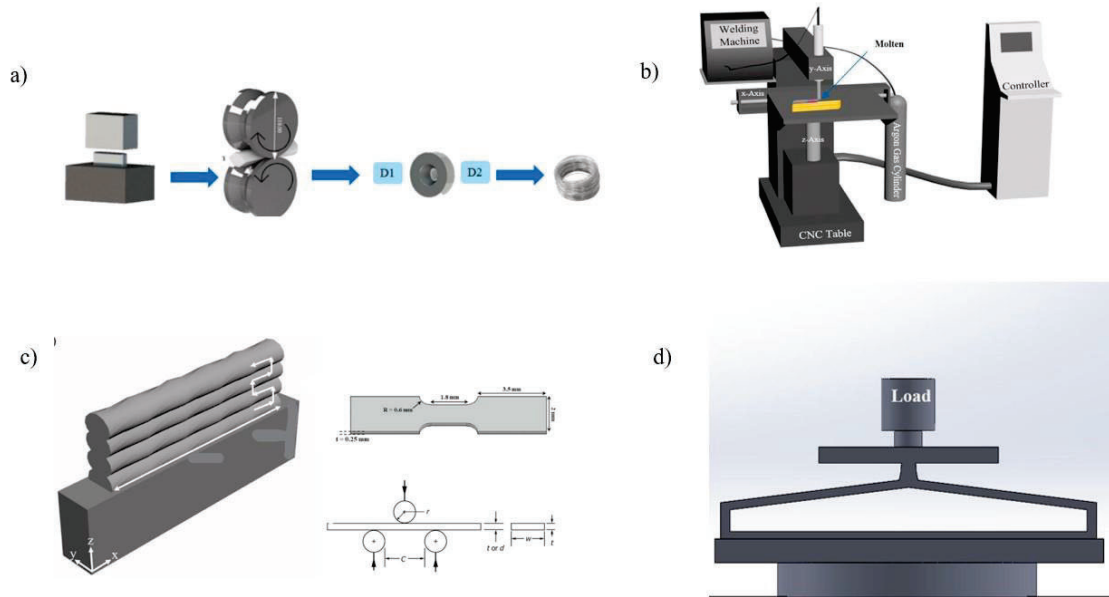


Fig. 1: Schematic illustration of the feedstock preparation process, including hot forging, hot rolling, and wire drawing. (b) Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) setup used for printing Fe-SMA and carbon steel specimens. (c) Printed wall and the extracted specimens for tensile and bending tests (shape memory effect). (d) Schematic representation of the compression testing configuration used for mechanical evaluation.

**Keywords** - 4D Printing, Cellular Structure, Shape Memory Alloys, Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM)

## REFERENCES

- [1]. A. Jafarabadi, I. Ferretto, M. Mohri, C. Leinenbach, and E. Ghafoori, "4D printing of recoverable buckling-induced architected iron-based shape memory alloys," *Materials & Design*, vol. 233, art. no. 112216, 2023.

## بررسی خواص مکانیکی و ریزساختار آلیاژ انتروپی بالای $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ پس از فرایند پیچش تحت فشار بالا

محمدحسین حیدری کلیشمی<sup>۱</sup>، کامران دهقانی<sup>۲</sup>، محمود عباسی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

آدرس الکترونیکی نویسنده مسئول: m.abbasi@aut.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش تأثیر فرآیند پیچش تحت فشار بالا بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ انتروپی بالای  $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$  بررسی شد. نتایج نشان داد که پس از آنیل، ریزساختار آلیاژ شامل دو فاز پایدار  $\text{L1}_2\text{-FCC}$  و  $\text{B2-BCC}$  است و آنالیز طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس جدایش عنصری میان این دو فاز را تأیید کرد. آزمون پراش پرتو ایکس نیز وجود این ساختار دو فازی را نشان داد. با اعمال فرآیند پیچش تحت فشار بالا، ریزدانه‌سازی شدید، افزایش چگالی نابجایی‌ها و کرنش شبکه‌ای موجب افزایش محسوس سختی شد؛ به گونه‌ای که مقدار سختی از حدود ۳۱۰ ویکرز در حالت ریختگی و ۲۲۰ ویکرز در حالت آنیل‌شده به بیش از ۵۳۰ ویکرز پس از فرآیند پیچش تحت فشار بالا رسید. این نتایج بیانگر بهبود چشمگیر خواص مکانیکی به دلیل برهم‌کنش مکانیزم‌های تقویت مرتبط با تغییر شکل شدید است.

کلمات کلیدی: آلیاژ انتروپی بالای  $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ ، پیچش تحت فشار بالا، خواص مکانیکی، میکروساختار

### ۱- مقدمه

آلیاژهای انتروپی بالا<sup>۱</sup> به عنوان دسته‌ای نوظهور از مواد فلزی تعریف می‌شوند که از پنج یا بیش از پنج عنصر اصلی با غلظت اتمی بین ۵ تا ۳۵ درصد اتمی تشکیل شده‌اند و به دلیل آنتروپی اختلاط زیاد، برخلاف آلیاژهای مرسوم، به جای تشکیل فازهای متعدد و پیچیده، عمدتاً ساختارهای ساده با شبکه‌های مکعبی مرکزدار<sup>۲</sup> یا مکعبی وجوه‌مرکزدار<sup>۳</sup> ایجاد می‌کنند [۱]. رفتار این آلیاژها به‌طور اساسی تحت تأثیر چهار پدیده بنیادی معروف به اثر هسته<sup>۴</sup> شامل اثر آنتروپی بالا، نفوذ کند، اعوجاج شدید شبکه و اثر کوکتل<sup>۵</sup> قرار دارد که این عوامل در کنار یکدیگر موجب پدید آمدن ویژگی‌هایی همچون استحکام زیاد، سختی بالا، پایداری در دماهای بالا، و مقاومت مطلوب در برابر سایش، خوردگی و اکسایش می‌شوند [۲]. این آلیاژها را می‌توان با روش‌هایی نظیر ذوب قوسی، ذوب القایی، ریخته‌گری یا روش‌های لایه‌نشانی ساخت و به دلیل توان تحمل بار و دمای زیاد در حوزه‌هایی مانند هوافضا و صنایع دمای بالا به‌کار برده می‌شوند. در میان ترکیب‌های مختلف، آلیاژ  $\text{AlCoCrFeNi}$  یکی از مهم‌ترین آلیاژهای انتروپی بالا است که به دلیل ریزساختار پایدار و خواص مکانیکی برجسته، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. به‌طور کلی، این آلیاژ به دلیل استحکام بالا، سختی قابل توجه، پایداری حرارتی مطلوب و مقاومت مناسب در برابر سایش و خوردگی شناخته می‌شود. افزون بر این، تاریخچه مکانیکی ماده نقشی تعیین‌کننده در ریزساختار و رفتار نهایی آن دارد؛ چنان‌که اعمال فرایندهای تغییر شکل پلاستیک شدید، نظیر وارد کردن فشارهای بسیار بالا یا کرنش‌های تکرار شونده، می‌تواند منجر به ریزدانه‌نگی قابل توجه، تغییر در توزیع فازی و افزایش محسوس استحکام و سختی گردد [۳].

<sup>1</sup> High entropy alloys (HEAs)

<sup>2</sup> Body centered cubic (BCC)

<sup>3</sup> Faced centered cubic (FCC)

<sup>4</sup> Core effect

<sup>5</sup> Cocktail effect

فرآیندهای تغییرشکل پلاستیک شدید<sup>۱</sup> به روش‌هایی گفته می‌شود که بدون تغییر محسوس در ابعاد قطعه، کرنش پلاستیک بسیار بزرگی به فلز اعمال می‌کنند و موجب تشکیل ساختارهایی با دانه‌های فوق‌ریز و بهبود چشمگیر خواص مکانیکی می‌شوند. در حالی که در فرایندهای سنتی مانند نورد و فورج میزان کرنش معمولاً کمتر از ۲ است، در این روش‌ها با استفاده از فرایندهایی نظیر پرس در کانال‌های هم‌مقطع زاویه‌دار، نورد تجمعی با اتصال لایه‌ای، پیچش تحت فشار بالا و سایر روش‌های مشابه، امکان اعمال کرنش‌های بسیار زیاد فراهم می‌شود. این فرایندها قادرند اندازه دانه را به کمتر از یک میکرومتر کاهش دهند و با ایجاد مرزهای دانه با ناهماهنگی زیاد، استحکام و خواص مکانیکی فلزات را به‌طور قابل توجهی افزایش دهند [۴].

فرآیند پیچش تحت فشار بالا<sup>۲</sup> یکی از روش‌های برجسته تغییرشکل پلاستیک شدید است که طی آن یک نمونه دیسکی‌شکل تحت فشار هیدرواستاتیکی بالا و هم‌زمان کرنش برشی پیچشی قرار می‌گیرد و در نتیجه ساختارهایی با دانه‌های فوق‌ریز، معمولاً زیر صد نانومتر، ایجاد می‌شود. مبنای نظری این روش نخستین بار در سال ۱۹۴۳ توسط بریجمن ارائه شد؛ او نشان داد که ترکیب فشار بالا با پیچش امکان اعمال کرنش‌های بسیار بزرگ را بدون بروز شکست فراهم می‌کند و این اصل، پایه روش پیچش تحت فشار بالای امروزی است [۵]. در این فرآیند، نمونه بین دو سندان سخت قرار گرفته و با فشارهایی در حدود ۳ تا ۶ گیگاپاسکال فشرده می‌شود و سپس یکی از سندان‌ها دوران می‌کند. نحوه قرارگیری نمونه می‌تواند به سه پیکربندی اصلی شامل حالت بدون محدودیت، حالت محدودشده و حالت نیمه‌محدودشده یا شبه‌مقید (حالت مورد استفاده در این پژوهش) تقسیم شود که هدف آن‌ها کنترل گسترش شعاعی و یکنواختی کرنش است. کرنش برشی اعمال‌شده در این روش از مرکز به سمت محیط افزایش می‌یابد و به دلیل این گرادین کرنش، ریزساختاری با دانه‌های درشت‌تر در مرکز و دانه‌های ریزتر در نواحی پیرامونی ایجاد می‌شود که ترکیبی از استحکام بالا و شکل‌پذیری مناسب را در یک نمونه واحد فراهم می‌کند [۶-۸]. فشار اعمالی، تعداد دورهای پیچش، سرعت چرخش و دمای فرایند از عوامل اصلی کنترل ریزساختار در پیچش تحت فشار بالا هستند و هر یک بر همگنی، میزان کرنش و رشد یا پالایش دانه‌ها اثر می‌گذارند [۹]. این روش امکان تولید مواد متراکم با دانه‌های بسیار ریز و خواص بهبودیافته‌ای مانند استحکام، سختی و مقاومت به خوردگی را فراهم می‌کند. با وجود این مزایا، محدودیت‌هایی مانند اندازه کوچک نمونه، ناهمگنی شعاعی و دشواری گسترش صنعتی وجود دارد. از مهم‌ترین کاربردهای آن می‌توان به ساخت قطعات میکرو، تولید ایمپلنت‌های پزشکی، تراکم پودرهای پیشرفته و تولید آلیاژهای سبک در صنایع هوافضا و خودروسازی اشاره کرد [۱۰].

بر پایه نتایج گزارش‌شده، اعمال پیچش تحت فشار بالا بر آلیاژ انتروپبی بالای  $Al_{0.3}CoCrFeNi$  موجب ایجاد نانو ساختاری با سختی بسیار بالا می‌شود؛ به طوری که پردازش تحت فشار ۶ گیگاپاسکال و طی هشت دور پیچش، نانو ساختاری با اندازه دانه حدود ۳۰ نانومتر ایجاد کرده است. همچنین سختی از حدود ۱۵۰ ویکرز در حالت ریختگی به ۵۳۰ ویکرز پس از انجام فرایند رسیده است [۱۱]. در این پژوهش، تأثیر پیچش تحت فشار بالا بر ریزساختار و رفتار مکانیکی این آلیاژ بررسی می‌شود تا ارتباط میان تحولات ریزساختاری و پاسخ مکانیکی پس از فرایند پیچش تحت فشار بالا به‌طور دقیق مشخص شود.

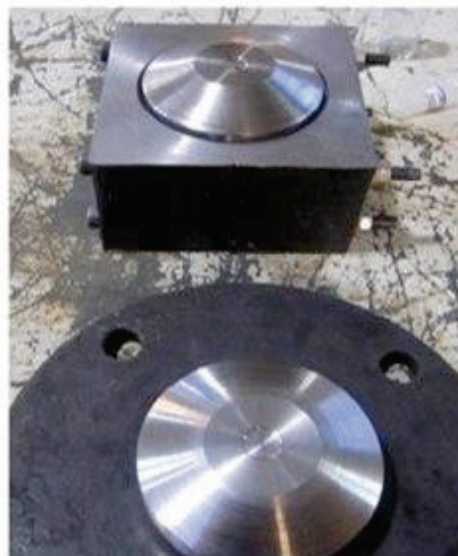
## ۲- روش پژوهش

ابتدا شمش‌های آلیاژ انتروپبی بالا با وزنی در حدود ۳۰۰ گرم و ابعاد ۱۲ میلی‌متر ضخامت، ۲۵ میلی‌متر پهنا و ۱۴۰ میلی‌متر طول، با استفاده از فلزات خالص با خلوص بیش از ۹۹/۵ درصد وزنی و از طریق فرایند ذوب قوسی تحت خلأ تولید شدند. این عملیات ذوب در دستگاه ساخت شرکت ALD Vacuum Technologies GmbH و تحت خلأیی معادل  $4 \times 10^{-5}$  تور انجام شد. به‌منظور دستیابی به ترکیب یکنواخت، هر شمش دست‌کم پنج بار مجدداً ذوب شد [۱۲]. در مرحله بعد شمش‌های ریختگی در اتمسفر آرگون و در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت همگن‌سازی شدند تا یکنواختی توزیع عناصر آلیاژی افزایش یابد و ندریت‌های حاصل از فرایند ریخته‌گری حذف شوند. در ادامه شمش همگن‌سازی‌شده به ابعاد ۱ سانتی‌متر ضخامت

<sup>1</sup> Severe plastic deformation (SPD)

<sup>2</sup> High pressure torsion (HPT)

و ۳/۵ سانتی‌متر قطر تحت فرایند نورد قرار گرفت تا ضخامت به کمتر از ۶ میلی‌متر کاهش یابد. این فرایند طی ۲۸ پاس در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. این فرایند به منظور از بین بردن عیوب سطحی شامل حفرات و ترک‌ها و همچنین یکنواخت‌سازی سطح نمونه انجام شد. در مرحله چهارم مجدداً فرایند همگن‌سازی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت انجام شد تا تغییرات ریزساختاری و مکانیکی حاصل از فرایند نورد حذف شود. شمش نهایی همگن‌سازی شده به منظور تهیه دیسک‌های مناسب فرایند پیچش تحت فشار بالا به ابعاد ۲/۵ میلی‌متر ضخامت و ۱۰ میلی‌متر قطر، وایرکات شد. فرآیند پیچش تحت فشار بالا بر دیسک‌های تهیه شده در مقادیر مختلف فشار و دور انجام شد. این فرآیندها در دمای محیط و با سرعت ۱ دور بر دقیقه انجام شد. در شکل ۱، دستگاه پیچش تحت فشار بالا استفاده شده نمایش داده شده است. با توجه به قالب مورد استفاده قرار گرفته، فرآیند از نوع پیچش تحت فشار بالای شبه‌مقید می‌باشد. از میان نمونه‌های مختلف، نمونه پردازش شده با فشار ۵/۵ گیگاپاسکال و دوران یک دور، مورد مطالعه تکمیلی قرار گرفت. پس از انجام عملیات، ابعاد نهایی دیسک به ۱ میلی‌متر ضخامت و ۱۰ میلی‌متر قطر رسید. در نهایت به منظور بررسی خواص مکانیکی و ریزساختار آنالیزهای میکروسختی ویکرز، میکروسکوپی نوری، میکروسکوپی الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس و پراش پرتو ایکس انجام شد.



شکل ۱- نمایشی از دستگاه پیچش تحت فشار بالا و دو بخش قالب فوقانی و تحتانی به‌کاررفته در فرآیند پیچش تحت فشار بالا.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

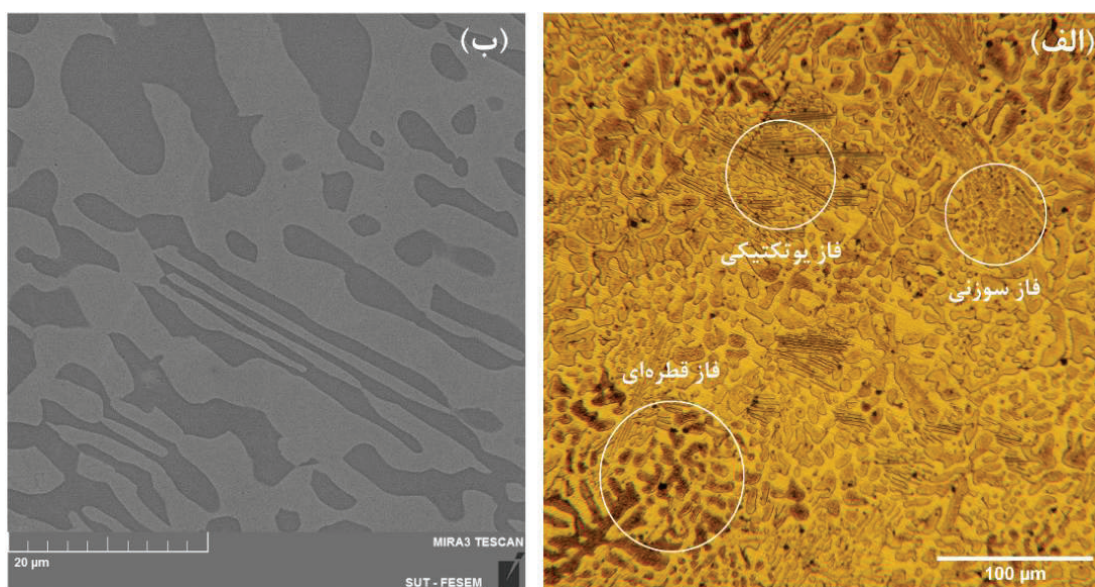
با هدف بررسی ریزساختار آلیاژ انتروپی بالای  $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ ، آزمون متالوگرافی انجام شد. شکل ۲- الف ریزساختار این آلیاژ را پس از ۲۴ ساعت همگن‌سازی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ساختار دندریتی اولیه در آلیاژ حفظ شده و نواحی بین‌دندریتی مورفولوژی یوتکتیک مشخصی دارند. در این ریزساختار سه فاز گزارش شده در منابع شامل فاز قطره‌ای<sup>۱</sup>، فاز سوزنی<sup>۲</sup> و فاز یوتکتیکی<sup>۳</sup> قابل تشخیص است. فازهای سوزنی پس از همگن‌سازی طولانی‌مدت دچار کوتاه‌شدن و کرووی شدن نسبی می‌شوند که در تصویر نیز به‌صورت نوارهای کوتاه و انحنا دار قابل مشاهده است. بررسی

<sup>1</sup> Droplet-shaped phase (DSP)

<sup>2</sup> Needle-shaped phase (NSP)

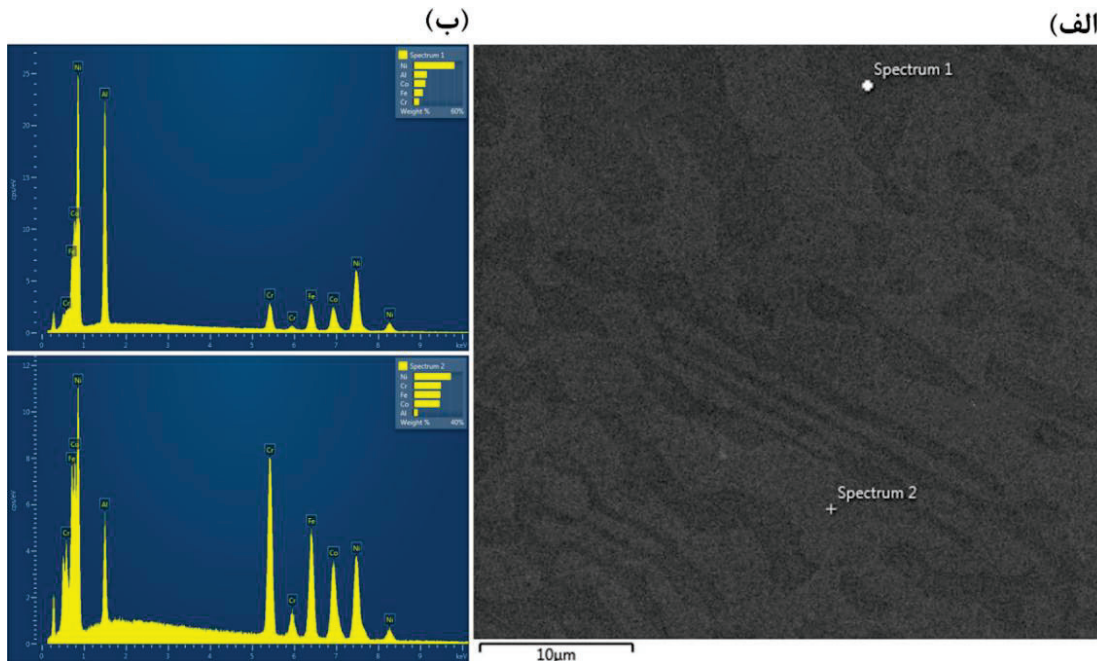
<sup>3</sup> Wall-shaped phase (WSP)

ترکیب شیمیایی گزارش شده برای این آلیاژ نشان می‌دهد که فاز قطره‌ای غنی از آلومینیوم و نیکل، فاز یوتکتیکی غنی از کروم، کبالت و آهن و فقیر از آلومینیوم، و فاز سوزنی دارای ترکیبی میانی با حضور محسوس آلومینیوم است [۱۲]. حضور هم‌زمان این فازها و تغییرات مورفولوژیکی آن‌ها بیانگر جدایش فازی حرارتی، پایداری ساختاری آلیاژ در دمای بالا و تمایل آن به تشکیل ریزساختارهای چندفازی منظم پس از فرایند همگن‌سازی است. شکل ۲-ب تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی آلیاژ مورد مطالعه را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، پس از همگن‌سازی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، حضور دو فاز اصلی L1<sub>2</sub> با ساختار وجوه‌مرکزدار و B2 با ساختار مکعبی مرکزدار را نشان می‌دهد؛ به‌گونه‌ای که نواحی تیره‌تر مربوط به فاز B2 غنی از Al و Ni و نواحی روشن‌تر متعلق به فاز L1<sub>2</sub> غنی از Fe، Ni، Co و Cr هستند. علاوه بر این، لایه‌های یوتکتیک و مرزهای بین‌فازی به‌وضوح قابل مشاهده‌اند. این ریزساختار نشان می‌دهد که آلیاژ پس از آنیل طولانی‌مدت همچنان ساختار پایدار وجوه‌مرکزدار/ مکعبی مرکزدار خود را حفظ کرده و الگوی جدایش شیمیایی گزارش شده توسط صیفی‌پور و دهقانی نیز در این نمونه قابل مشاهده است [۱۳].



شکل ۲- (الف) ریزساختار میکروسکوپ نوری و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آلیاژ انتروپی بالای AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> پس از همگن‌سازی ۲۴ ساعته در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و مشخصه‌گذاری فازهای قطره‌ای، سوزنی و یوتکتیکی.

به منظور بررسی ترکیب شیمیایی فازهای تشکیل شده پس از آنیل، آنالیز طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس انجام شد. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و درصد طیف بدست آمده را نشان می‌دهد. نتایج طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نشان می‌دهد که ناحیه تیره‌تر (Spectrum 1) غنی از عناصر Al و Ni بوده و بنابراین به‌خوبی با فاز B2 با ساختار مکعبی مرکزدار متناظر است. در مقابل، ناحیه روشن‌تر (Spectrum 2) حاوی مقادیر بالاتر از Co، Fe، Cr و Ni است که مشخصه فاز L1<sub>2</sub> با ساختار وجوه‌مرکزدار می‌باشد. چنین جدایش عنصری کاملاً با الگوی گزارش شده برای آلیاژهای یوتکتیکی AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> در مقاله مرجع مطابقت دارد، جایی که نشان داده شده است فاز L1<sub>2</sub> عمدتاً غنی از Fe، Co، Cr و Ni بوده و فاز B2 شامل مقادیر بالاتر از Al و Ni است. اختلاف ترکیب شیمیایی بین نقاط مختلف بیانگر تفکیک فازی منظم و پایداری ساختار یوتکتیکی پس از عملیات حرارتی همگن‌سازی است [۱۳]. مقادیر کمی این جدایش عنصری در جدول ۱ ارائه شده است که درصد اتمی عناصر را در دو نقطه مورد آنالیز را نشان می‌دهد.

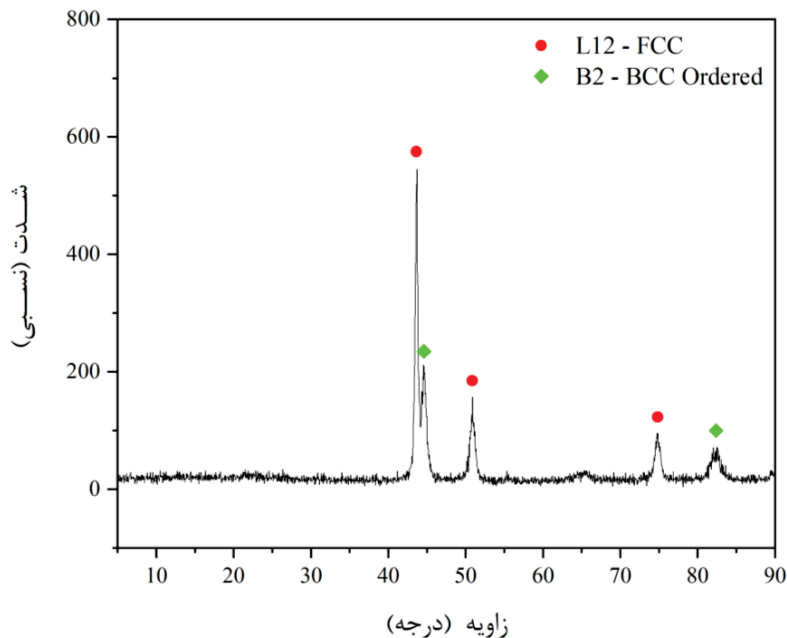


شکل ۳- (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نقاط آنالیز؛ (ب) طیف‌های آنالیز عنصری نواحی نشان‌دهنده فازهای B2 (غنی از Al و Ni) و L12 (غنی از Cr, Co, Fe و Ni).

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فازهای B2 و L12 بر اساس درصد اتمی عناصر حاصل از آنالیز طیفسنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس

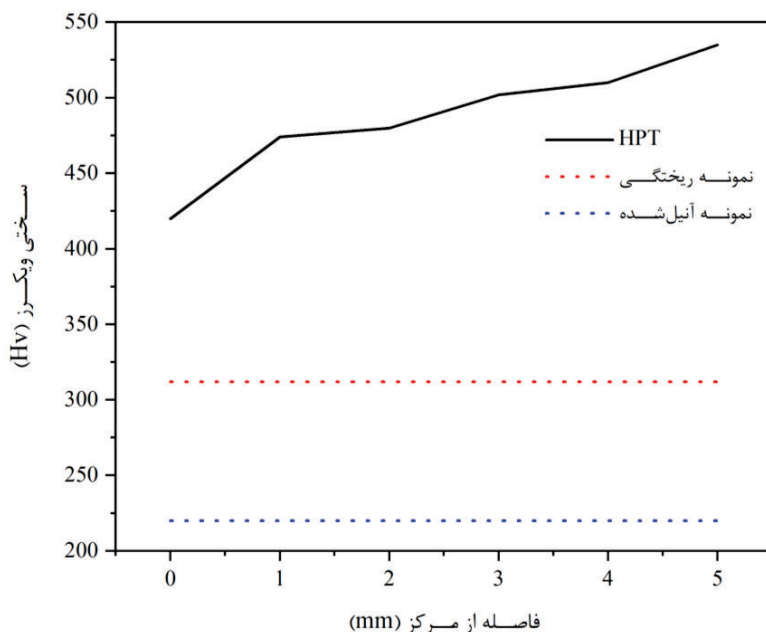
نقاط (درصد اتمی)		عناصر
۲	۱	
۷,۱۳	۲۹,۸۳	آلومینیوم
۱۹,۷۲	۱۲,۱۴	کبالت
۲۳,۵۸	۶,۷۱	کروم
۲۱,۴۳	۹,۹۷	آهن
۲۸,۱۳	۴۱,۳۴	نیکل

آنالیز پراش پرتو ایکس آلیاژ  $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$  پس از آنیل در  $1100^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت در شکل ۴ نشان‌دهنده حضور یک ساختار دو فازی پایدار شامل فاز  $L1_2\text{-FCC}$  و فاز  $B2\text{-BCC}$  منظم است. پیک غالب و جوه‌مرکزدار در  $44^\circ$  و پیک‌های B2 در  $43^\circ$ ،  $47^\circ$  و  $82^\circ$  مشاهده می‌شوند که بیانگر تشکیل یک ریزساختار یوتکتیکی تعادلی متشکل از زمینه و جوه‌مرکزدار غنی از عناصر Fe, Cr, Co و Ni و فاز B2 غنی از Al و Ni است. نظم بلندبرد  $L1_2$  در فاز و جوه‌مرکزدار در دمای بالا پایدار شده و نقش مهمی در تقویت آلیاژ دارد، در حالی که باقی‌ماندن فاز B2 نشان‌دهنده پایداری فاز بین‌فلزی Al و Ni در شرایط آنیل است. حضور هم‌زمان این دو فاز تأیید می‌کند که عملیات حرارتی موجب تفکیک کامل فازها، کاهش کرنش شبکه و تثبیت ساختار یوتکتیکی شده است و این موضوع با رفتار گزارش شده در آلیاژهای مشابه نیز سازگار است [۱۴].



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس آلیاژ  $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$  پس از آنیل در دمای  $1100^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به مدت  $24$  ساعت و تشکیل فازهای  $\text{L1}_2$ - $\text{FCC}$  و  $\text{B2-BCC}$  منظم.

به منظور ارزیابی تغییرات سختی پس از اعمال فرآیند تغییر شکل شدید، آزمون میکروسختی ویکرز در فواصل مختلف از مرکز نمونه انجام شد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، نمونه پیچش تحت فشار بالا شده افزایش قابل توجهی در سختی از حدود  $420$  ویکرز در مرکز به بیش از  $530$  ویکرز در نواحی پیرامونی نشان می‌دهد، در حالی که نمونه ریختگی و نمونه آنیل شده سختی‌های به مراتب پایین‌تری در حدود  $310$  و  $220$  ویکرز دارند. این افزایش چشمگیر سختی ناشی از مکانیزم‌هایی است که در پژوهش‌های پیشین نیز برای آلیاژهای یوتکتیکی مشابه گزارش شده‌اند. طبق گزارش‌های منتشر شده درباره رفتار این آلیاژها تحت کرنش‌های شدید، اعمال تغییر شکل منجر به افزایش چشمگیر چگالی نابجایی‌ها، ایجاد کرنش شبکه‌ای و ریزدانه شدن ساختار می‌شود؛ سه عاملی که به‌طور هم‌زمان موجب کاهش شدید تحرک نابجایی‌ها و افزایش سختی می‌گردند [۱۳]. با افزایش فاصله از مرکز برای نمونه تحت پیچش فشار بالا، کرنش بیشتری بر ماده اعمال شده و لذا اثرات ناشی از تغییر شکل پلاستیک شدید افزون می‌گردد و در نتیجه، سختی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، مطالعات مربوط به مکانیزم‌های تقویت در آلیاژهای یوتکتیکی با فازهای  $\text{L1}_2$  و  $\text{B2}$  نشان می‌دهد که خرد شدن فازهای یوتکتیکی، افزایش تعداد مرزهای دانه و پایداری فاز سخت‌تر  $\text{B2}$  در برابر تغییر شکل به‌عنوان عوامل مکمل، به افزایش بیشتر سختی کمک می‌کنند [۱۵]. برهم‌کنش این عوامل، شامل ریزدانه شدن، انباشت نابجایی، کرنش شبکه‌ای و سهم فاز سخت‌تر  $\text{B2}$  مجموعاً مسئول افزایش شدید سختی نمونه پس از فرآیند پیچش تحت فشار بالا است.



شکل ۵- تغییرات سختی ویکرز نمونه پیچش تحت فشار بالا شده در مقایسه با نمونه ریختگی و آنیل شده.

در این تحقیق، اثر فرآیند پیچش تحت فشار بالا بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ انتروپی بالای  $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$  تهیه شده از فرآیند ریخته‌گری بررسی شد. نتایج نشان داد که آلیاژ انتروپی بالای  $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$  پس از آنیل دارای ریزساختاری دو فازی شامل فازهای پایدار  $\text{L1}_2\text{-FCC}$  و  $\text{B2-BCC}$  است و آنالیزهای طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس و پراش پرتو ایکس جدایش عنصری و وجود این ساختار دو فازی را تأیید کردند. با اعمال فرآیند پیچش تحت فشار بالا سختی آلیاژ از حدود ۳۱۰ ویکرز در حالت ریختگی و ۲۲۰ ویکرز پس از آنیل، به بیش از ۵۳۰ ویکرز پس از عملیات افزایش یافت. ریزدانه‌سازی شدید، افزایش چگالی نابجایی‌ها و ایجاد کرنش شبکه‌ای ناشی از پیچش تحت فشار بالا از مهمترین عوامل موثر بر بهبود سختی می‌باشند. این تغییرات نشان می‌دهد که تقویت ناشی از تغییر شکل شدید در فرآیند پیچش تحت فشار بالا نقش تعیین‌کننده‌ای در ارتقای خواص مکانیکی آلیاژ داشته و این روش می‌تواند مسیر مؤثری برای بهبود عملکرد آلیاژهای انتروپی بالا باشد.

#### ۴- مراجع

- [۱] M.-H. Tsai and J.-W. Yeh, "High-entropy alloys: a critical review," *Materials Research Letters*, vol. 2, no. 3, pp. 107-123, 2014.
- [۲] D. B. Miracle and O. N. Senkov, "A critical review of high entropy alloys and related concepts," *Acta materialia*, vol. 122, pp. 448-511, 2017.
- [۳] M. Tokarewicz and M. Grądzka-Dahlke, "Review of recent research on  $\text{AlCoCrFeNi}$  high-entropy alloy," *Metals*, vol. 11, no. 8, p. 1302, 2021.
- [۴] A. Azushima *et al.*, "Severe plastic deformation (SPD) processes for metals," *CIRP annals*, vol. 57, no. 2, pp. 716-735, 2008.
- [۵] P. W. Bridgman, "Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure," *Physical review*, vol. 48, no. 10, p. 825, 1935.
- [۶] A. Zhilyaev, T. McNelley, and T. Langdon, "Evolution of microstructure and microtexture in fcc metals during high-pressure torsion," *Journal of materials science*, vol. 42, no. 5, pp. 1517-1528, 2007.
- [۷] A. Vorhauer and R. Pippan, "On the homogeneity of deformation by high pressure torsion," *Scripta Materialia*, vol. 51, no. 9, pp. 921-925, 2004.



- [<sup>۸</sup>] A. Zhilyaev, G. Nurislamova, B.-K. Kim, M. Baró, J. Szpunar, and T. Langdon, "Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion," *Acta Materialia*, vol. 51, no. 3 ,pp. 753-765, 2003.
- [<sup>۹</sup>] A. Zhilyaev, S. Lee, G. Nurislamova, R. Valiev, and T. Langdon, "Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion," *Scripta materialia*, vol. 44, no. 12, pp. 2753-2758, 2001.
- [<sup>۱۰</sup>] A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon, "Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications," *Progress in Materials science*, vol. 53, no. 6, pp. 893-979, 2008.
- [<sup>۱۱</sup>] Q. Tang, Y. Huang, Y. Huang, X. Liao, T. Langdon, and P. Dai, "Hardening of an Al0.3CoCrFeNi high entropy alloy via high-pressure torsion and thermal annealing," *Materials letters*, vol. 151, pp. 126-129, 2015.
- [<sup>۱۲</sup>] A. Ghaderi, H. Moghanni, and K. Dehghani, "Microstructural evolution and mechanical properties of Al0.5CoCrFeNi high-entropy alloy after cold rolling and annealing treatments," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 30, no. 10, pp. 7817-7825, 2021.
- [<sup>۱۳</sup>] M. S. Bijnavandi and K. Dehghani, "Investigating the effect of hot-rolling and cold-rolling on the microstructure and mechanical properties of high entropy alloy AlCoCrFeNi2. 1," *Journal of Materials Research and Technology*, 2025.
- [<sup>۱۴</sup>] Z. Zhang *et al.*, "Microstructure evolution and mechanical properties of a lamellar AlCoCrFeNi2. 1 eutectic high-entropy alloy processed by high-pressure torsion," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 914, p. 147139, 2024.
- [<sup>۱۵</sup>] F. Wang *et al.*, "Microstructure evolution and mechanical properties of AlCoCrFeNi2. 1 eutectic High-Entropy alloys processed by High-Pressure torsion," *Materials*, vol. 17, no. 12, p. 2954, 2024.

## تعیین مولفه‌های ساختاری و زاویه‌ای ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال پایه سیلیکاتی با میدان نیروی لنارد-جونز به روش دینامیک مولکولی

امیرحسین مغنیان<sup>۱</sup>، رامین فرمانی<sup>۲</sup>، علی رجب پور<sup>۳</sup>

- ۱- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.  
 ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.  
 ۳- دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.  
 moghanian@eng.ikiu.ac.ir  
 rajabpour@eng.ikiu.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش، ویژگی‌های ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال پایه سیلیکاتی  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{CaO}$  سنتز شده به روش ذوب و آبدهی، از طریق روش دینامیک مولکولی و با استفاده از نرم‌افزار لمپس و میدان نیرو لنارد-جونز در مقیاس اتمی بررسی شد. طبق نتایج حاصل از بررسی تابع توزیع شعاعی و تابع توزیع پیوندی، اندازه پیوندهای اتمی برای پیوندهای  $\text{Si-O}$ ،  $\text{Ca-O}$  و  $\text{O-O}$  به ترتیب  $1/6$ ،  $2/45$  و  $2/65$  گزارش گردید و نتایج حاصل از تابع توزیع زاویه‌ای، حاکی از وجود زاویه  $109$  درجه‌ای بین پیوندهای  $\text{O-Si-O}$  بود که با نتایج شبیه‌سازی شده با میدان نیروهای پیچیده‌تر، مقایسه و صحت‌سنجی شد. از این رو، استفاده از روش دینامیک مولکولی برای پیش‌بینی ویژگی‌های ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست‌فعال به دلیل داشتن دقت بالا، کاهش زمان و افزایش احتمال موفقیت در پژوهش، قبل از انجام روش‌های تجربی پیشنهاد می‌گردد.

**کلمات کلیدی:** شیشه زیست‌فعال پایه سیلیکاتی، روش ذوبی و آبدهی، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، میدان نیروی لنارد-جونز.

### مقدمه

شیشه‌های زیست‌فعال<sup>۱</sup> یکی از مواد زیستی با خواص زیستی منحصر به فرد هستند که افزایش دانش در مورد خواص آن‌ها، داده‌های تجربی، توسعه میدان نیرو و افزایش قدرت محاسباتی، امکان شبیه‌سازی‌های پیچیده برای پیش‌بینی برهم‌کنش‌های سطحی و پاسخ‌های زیستی را فراهم می‌آورد [۱]. در این پژوهش، از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی<sup>۲</sup> با استفاده از نرم‌افزار لمپس<sup>۳</sup> به منظور تعیین مولفه‌های ساختاری و زاویه‌ای ترکیب شیشه زیست‌فعال پایه سیلیکاتی  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{CaO}$  سنتز شده به روش ذوب و آبدهی<sup>۴</sup> در مقیاس اتمی استفاده گردید.

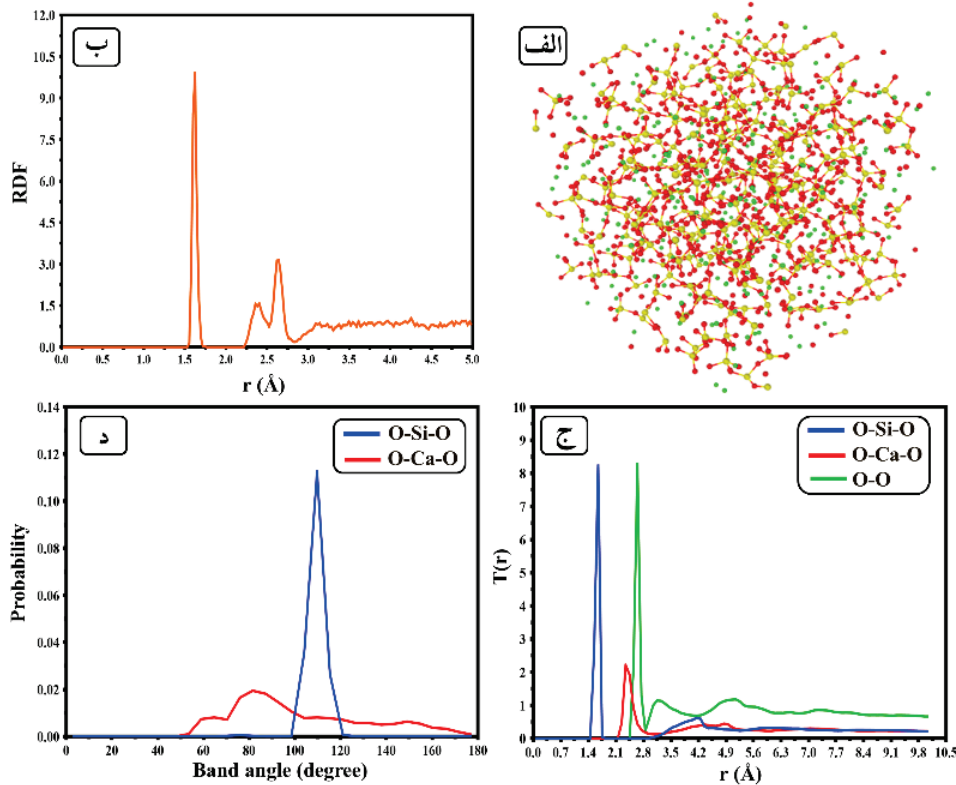
### مواد و روش

در این پژوهش، شرایط اولیه جعبه شبیه‌سازی مکعبی شکل به ابعاد  $3\text{ nm}$  با قرارگیری  $280$  اتم سیلیسیم و  $280$  اتم اکسیژن به صورت تصادفی ایجاد شد و ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال با افزایش دما از دمای محیط تا  $5000\text{ K}$  و سپس سریع سرد کردن جعبه تا دمای محیط، از طریق روش دینامیک مولکولی، استفاده از نرم‌افزار لمپس و میدان نیروی لنارد-جونز، شبیه‌سازی گردید. همچنین، مولفه‌های ساختاری و زاویه‌ای آن با استفاده از تابع توزیع شعاعی<sup>۵</sup>، تابع توزیع پیوندی<sup>۶</sup> و تابع توزیع زاویه‌ای<sup>۷</sup> اندازه‌گیری و بررسی شد.

- 1- Bioactive glasses
- 2- Molecular dynamics simulation
- 3- Large-scale atomic/molecular massively parallel simulator (LAMMPS)
- 4- Melt and quench
- 5- Radial distribution function (RDF)
- 6- Pair distribution function (PDF)
- 7- Angle distribution function (ADF)

## نتایج

در شکل ۱-الف، ترکیب شیمیایی شبیه‌سازی شده با اتم‌های اکسیژن، سیلیسیم و کلسیم به ترتیب به رنگ قرمز، زرد و سبز و نیز پیوند بین اتم‌های اکسیژن و سیلیسیم، نمایش داده شده است. همچنین طبق شکل ۱-ب-د)، قرارگیری کوتاه‌ترین پیوند اتمی در فاصله  $\text{\AA}$  ۱.۶ و وجود دو پیک دیگر در فواصل اتمی ( $\text{\AA}$ ) ۲/۴۵ و ۲/۶۵ گزارش گردید و وجود نظم موضعی در فواصل کمتر از  $\text{\AA}$  ۳ و بی‌نظمی در فواصل بیشتر از آن تایید شد. ضمن اینکه اندازه پیوندهای O-O، Si-O، Ca-O و O-O به ترتیب  $\text{\AA}$  ۱/۶، ۲/۴۵ و ۲/۶۵ محاسبه شدند که در تطابق با نتایج تجربی حاصل از مطالعات پیشین بود [۲-۳]. علاوه بر این طبق نتایج حاصل از تابع توزیع زاویه‌ای، بلندترین پیک در زاویه  $109^\circ$  درجه نزدیک به ساختار تتراهدرال، مربوط به پیوند O-Si-O است. این در حالی است که وجود یک پیک پهن در زاویه  $80^\circ$  درجه و عدم وجود یک پیک واضح و تیز برای پیوند O-Ca-O حاکی از عدم نظم زاویه‌ای در اکثر اتم‌های کلسیم در ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال است.



شکل ۱- الف-ترکیب شیمیایی شبیه‌سازی شده به روش دینامیک مولکولی، ب- تابع توزیع شعاعی، ج- تابع توزیع پیوندی و د- تابع توزیع زاویه‌ای.

## نتیجه‌گیری

میدان نیرو لنارد-جونز، یک روش بدون پیچیدگی، به منظور بررسی و پیش‌بینی مولفه‌های ساختاری و زاویه‌ای ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال، قبل از انجام روش‌های تجربی است که منجر به کاهش زمان و افزایش دقت برای انجام پژوهش و به تبع آن ارتقا روند پیشرفت در پژوهش‌ها می‌گردد.

## مراجع

- 1- H. Liu, Z. Zhao, Q. Zhou, R. Chen, K. Yang, Z. Wang, et al. "Challenges and opportunities in atomistic simulations of glasses: a review", Journal of Comptes Rendus. Geoscience, 2022; 354, 35-77.
- 2- N. Marchin, and Du J. "Short and medium range structures of binary  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  glasses from molecular dynamic simulations", Journal of Non Cryst Solids. 2024; 640, 123110.
- 3- N. Van Hong. "Structure and Density Heterogeneities of Silica Glass: Insight from Datamining Techniques", Journal of Silicon. 2024;16(17):6135-6142.

## مطالعه تاثیر دما بر میزان ضرایب نفوذ اتم‌ها در ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال حاوی مقادیر یکسان اکسید فسفر و اکسید کلسیم شبیه‌سازی شده به روش دینامیک مولکولی به منظور استفاده در مهندسی بافت استخوان

امیرحسین مغنیان<sup>۱</sup>، آرمان طیبی<sup>۲</sup>، علی رجب پور<sup>۳</sup>

- ۱- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.  
۲- دانشجوی کارشناسی مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.  
۳- دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

moghanian@eng.ikiu.ac.ir  
rajabpour@eng.ikiu.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش، شیشه زیست‌فعال  $50\text{P}_2\text{O}_5-50\text{CaO}$  با استفاده از نرم‌افزار لمپس به روش دینامیک مولکولی شبیه‌سازی گردید و تاثیر دما بر میزان ضرایب نفوذ اتم‌های آن مورد مطالعه قرار گرفت. طبق نتایج، ضرایب نفوذ در دماهای ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ برای اتم Ca به ترتیب برابر با  $3/33 \times 10^{-16}$ ،  $5 \times 10^{-16}$  و  $1/66 \times 10^{-16}$  (m<sup>2</sup>/s) و برای اتم P برابر با  $3/33 \times 10^{-16}$ ،  $1/66 \times 10^{-16}$  و  $5/33 \times 10^{-16}$  محاسبه شد که با نتایج تجربی نیز مقایسه و صحت‌سنجی شد. بنابراین طبق نتایج مذکور، علاوه بر افزایش ضرایب نفوذ با افزایش دما، نفوذ اتم‌های Ca به نسبت اتم‌های P با سرعت بالاتری انجام می‌شود که این امر منجر به افزایش نرخ رهایش یون‌های Ca از سطح شیشه زیست‌فعال و امکان استفاده از آن در کاربردهای درمانی مهندسی بافت استخوان می‌گردد.

کلمات کلیدی: شیشه زیست‌فعال  $50\text{P}_2\text{O}_5-50\text{CaO}$ ، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، نرم‌افزار لمپس، ضرایب نفوذ، نرخ رهایش.

### مقدمه

شیشه‌های زیست‌فعال<sup>۱</sup>، گروهی از سرامیک‌های زیستی با قابلیت تحریک در روند ترمیم بافت‌های استخوانی هستند و سرعت حلالیت بالاتر و رهایش سریع‌تر یون‌ها از سطح شیشه‌های زیست‌فعال پایه فسفاتی نسبت به شیشه‌های زیست‌فعال پایه سیلیکاتی گزارش شده است که این امر امکان استفاده از آن‌ها را در کاربردهای درمانی مهندسی بافت استخوان<sup>۲</sup> فراهم کرده است [۱]. از این رو در این پژوهش، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی<sup>۳</sup> ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال  $50\text{P}_2\text{O}_5-50\text{CaO}$  سنتز شده به روش ذوبی-آبدهی<sup>۴</sup>، با استفاده از نرم‌افزار لمپس<sup>۵</sup> انجام گردید و ضرایب نفوذ<sup>۶</sup> اتم‌های Ca و P در دماهای ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ اندازه‌گیری شد.

### مواد و روش

ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال با استفاده از میدان نیروی بورن-مایر-هاگین<sup>۷</sup> با نرم‌افزار لمپس، در حضور ۱۴۰۱ اتم شامل ۱۵۶ اتم کلسیم، ۹۳۴ اتم اکسیژن و ۳۱۱ اتم فسفر انجام گردید. همچنین ضرایب نفوذ اتم‌ها از طریق روش میانگین مربع جابه‌جایی<sup>۸</sup> با معادله

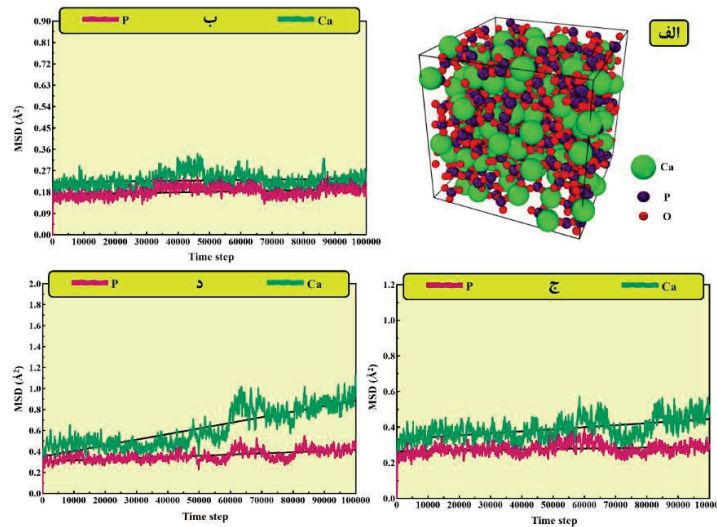
- 1- Bioactive glasses
- 2- Bone tissue engineering
- 3- Molecular dynamics simulation
- 4- Melting-quenching method
- 5- Lammpp (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator)
- 6- Diffusion coefficient
- 7- Born-mayer-huggins
- 8- Mean square displacement

انیشیتین (رابطه ۱) محاسبه شد که در آن با شیب منحنی میانگین مربع جابه‌جایی بر حسب زمان، ضرایب خودنفوذی اتم‌ها اندازه‌گیری گردید.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d(|r(t) - r(t_0)|^2)}{dt} = 6D \quad -1$$

## نتایج

در شکل (۱-الف) نمایی از ساختار شبیه‌سازی شده شیشه زیست‌فعال  $50P_2O_5-50CaO$  ارائه شده است که در آن، اتم‌های کلسیم، فسفر و اکسیژن به ترتیب با رنگ‌های سبز، بنفش و قرمز نمایش داده شده‌اند و نسبت اندازه بین اتم‌ها رعایت شده است. همچنین طبق شکل ۱-ب (د-۱)، با توجه به مقدار شیب منحنی‌ها و معادله انیشیتین، ضریب نفوذ اتم Ca در دماهای ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ به ترتیب برابر با  $10^{-16}$ ،  $10^{-14}$  و  $10^{-12}$  و برای اتم P در دماهای ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ به ترتیب برابر با  $3/33 \times 10^{-16}$ ،  $1/66 \times 10^{-16}$  و  $5/33 \times 10^{-14}$  محاسبه شد و افزایش ضرایب نفوذ با افزایش دما، مطابق با نتایج تجربی تایید گردید [۳-۲]. ضمن اینکه طبق نتایج مذکور، نفوذ اتم‌های Ca نسبت به P با سرعت بالاتری انجام می‌شود و نرخ رهایش یون‌های Ca از سطح شیشه زیست‌فعال بیشتر است. به عبارت دیگر، عدم شبکه‌سازی اتم‌های کلسیم با یکدیگر توسط اتم‌های اکسیژن، منجر به تسهیل رهایش آن‌ها از سطح شیشه زیست‌فعال می‌گردد.



شکل ۱- الف- ترکیب شیمیایی شبیه‌سازی شده به روش دینامیک مولکولی، میانگین مربع جابه‌جایی اتم‌ها بر حسب زمان در دماهای ب- ۱۵۰۰، ج- ۲۰۰۰ و د- ۲۵۰۰.

## نتیجه‌گیری

طبق نتایج حاصل از پژوهش، نفوذ راحت‌تر اتم‌های Ca نسبت به اتم‌های P و نرخ رهایش بالاتر یون‌های کلسیم نسبت به یون‌های فسفر در ترکیب شیمیایی شیشه زیست‌فعال  $50P_2O_5-50CaO$  با افزایش دما تایید گردید و این امر امکان استفاده از آن را در کاربردهای درمانی مهندسی بافت استخوان فراهم می‌کند.

## مراجع

- 1- C. Li, C. Wang, AR. Boccaccini, K. Zheng. "Sol-gel processing and characterization of binary  $P_2O_5-CaO$  and ternary  $P_2O_5-CaO-Li_2O$  mesoporous phosphate bioactive glasses", Journal of Non-Crystalline Solids: X. 2023; 1, 100159.
- 2- X. Lu, L. Deng, C. Huntley, M. Ren, PH. Kuo, T. Thomas, J. Chen, J. Du. "Mixed network former effect on structure, physical properties, and bioactivity of 45S5 bioactive glasses: an integrated experimental and molecular dynamics simulation study", Journal of Physical Chemistry B. 2018; 122, 77-2564.
- 3- SE. Ruiz-Hernandez, RI. Ainsworth, NH. de Leeuw. "A molecular dynamics study of the effect of water diffusion into bio-active phosphate-based glass surfaces on their dissolution behaviour", Journal of Non-Crystalline Solids. 2020; 548, 120332.

## تهیه و مشخصه یابی پوشش کامپوزیتی کاربردی به روش نفوذ حرارتی (TRD) با قابلیت تولید انبوه جهت مصارف صنعتی

نوید عسگریان<sup>1</sup>، سهراب رضایی<sup>2</sup>، سید محمد مهدی قاضی عسگر<sup>3</sup>

1- مدیرعامل گروه صنعتی مبتکران

2- مدیر توسعه و تحقیق گروه صنعتی مبتکران

3- کارشناس ارشد توسعه و تحقیق گروه صنعتی مبتکران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: mohammadmehdighaziasgar@gmail.com

### چکیده

پوشش های نفوذ حرارتی (TRD- Thermal Reactive Diffusion) بخاطر خواص منحصر به فرد تریبولوژی یکی از فرایندهای پیشرفته در مهندسی سطح محسوب می شوند. دستیابی به این نوع پوشش ها در مقیاس صنعتی محدودیت و چالش های فراوانی را دارد. در این تحقیق، پوشش کامپوزیتی نفوذ حرارتی با استفاده از روش حمام نمک مذاب تولید گردید، که علاوه بر ایجاد خواص مکانیکی برجسته، قابلیت اجرا بر روی قطعات صنعتی با ابعاد بزرگ را دارد و عملیات حرارتی جهت سخت کاری مغز نمونه نیز در خود فرایند انجام می پذیرد. این پوشش بر روی اکثر فولادهای ابزار گرم کار-سردکار اعمال گردید و بازخوردهای صنعتی نشان داد که پوشش ایجاد شده به دلیل یکنواختی و پایداری، منجر به حداقل 5 برابری عمر قطعات می گردد. سختی سطحی حدود 3800 ویکرز و نتایج چشمگیر تست های سایش و خوردگی بر روی فولاد ابزار 1.2379 به عنوان کاندید، توانمندی این پوشش را در کاربردهای صنعتی سنگین و نوآوری در مهندسی سطح را به وضوح نشان می دهد.

کلمات کلیدی: پوشش نفوذی، بهبود خواص تریبولوژی، سایش، سختی.

### 1- مقدمه

تخریب سطحی فولادهای ابزار تحت بارهای حرارتی و مکانیکی بالا یکی از چالش های مهم صنعتی محسوب می شود. روش های سنتی پوشش دهی سطحی معمولاً قادر به تأمین ترکیب بهینه ای از سختی، مقاومت به سایش و پایداری در برابر اکسیداسیون در دماهای بالا نیستند. فرآیند TRD (رسوب دهی گرمایی واکنشی) به عنوان یکی از روش های پیشرفته مهندسی سطح، در سال های اخیر توجه بسیاری را به دلیل توانایی آن در ایجاد لایه های سخت، پایدار و چسبنده به دلیل نفوذی بودن آن، جلب کرده است (1-3).

علی رغم وجود مطالعات متعدد در زمینه رشد لایه ها، مکانیزم واکنش ها و بهبود خواص سطحی توسط پوشش های تک فاز TRD مانند کاربید وانادیوم (VC) یا کاربید تیتانیوم (TiC)، تحقیقات اندکی بر روی پوشش های چندفازی که با هم نشانی همزمان چند عنصر تشکیل دهنده کاربید حاصل می شوند و مزایایی همچون انتقال تدریجی خواص، سازگاری بین فازها و تعادل بهتر تریبولوژیکی را دارا هستند، انجام شده است. علاوه بر آن، گزارش های علمی درباره دستیابی به این نوع پوشش ها به صورت کاملاً صنعتی، تکرارپذیر و قابل اعمال بر فولادهای ابزار مختلف بسیار محدود است. از سوی دیگر، کاربرد این نوع پوشش ها در صنایع دایکست، اکستروژن و قالب سازی پلاستیک، به دلیل شرایط کاری پیچیده، نیازمند بررسی عملکرد واقعی و دوام طولانی مدت می باشد. هدف این پژوهش، توسعه و ارزیابی پوشش کامپوزیتی TRD تولید شده به روش حمام نمک مذاب و بررسی عملکرد آن روی فولاد ابزار 1.2379 به عنوان یک کاندید صنعتی است. بدین منظور، آزمون های سختی، سایش و

خوردگی جهت تحلیل رفتار پوشش و ارزیابی قابلیت آن در افزایش عمر کاری قطعات انجام شد. علاوه بر این، قابلیت پوشش برای تولید انبوه و اعمال روی فولادهای ابزار گرم‌کار، سردکار و قالب‌های پلاستیک نیز انجام گرفته است.

## 2- روش پژوهش

در این تحقیق از فولاد ابزار سردکار 1.2379 به‌عنوان زیرلایه استفاده شد. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول 1 آورده شده است. عملیات آماده‌سازی سطح شامل سنباده زنی (200-2000)، پولیش و شستشو با استون قبل از عملیات پوشش دهی، انجام شد تا هرگونه آلودگی و اکسید از سطح حذف گردد.

### فرآیند پوشش دهی

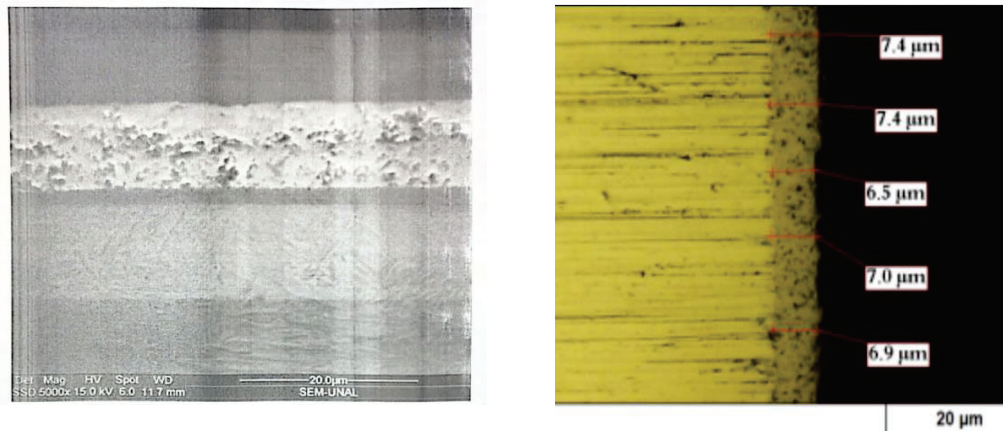
فرآیند پوشش دهی با استفاده از حمام نمک مذاب NaCl-KCl به عنوان حامل انجام شد که با پودرهای واکنشی فروفاز غنی‌سازی شده بود. حمام نمک از ترکیب 90 درصد وزنی NaCl-KCl (به نسبت 1:2) و 10 درصد بوراکس به عنوان فعال‌کننده تشکیل شده بود. پس از ذوب شدن ترکیبات حمام نمک، پودرهای فروآلیاژ به آن اضافه شدند. جهت همگن شدن و پخش شدن پودرها در داخل حمام نمک مذاب، از یک میکسچر به عنوان هم‌زن در داخل کوره به مدت 10 دقیقه استفاده شد و بعد از خروج میکسچر از کوره، نمونه در داخل حمام نمک با دمای 980 درجه سانتی‌گراد به مدت 5 ساعت در کوره مقاومتی قرار گرفت تا نفوذ و واکنش یکنواختی حاصل شود. پس از انجام عملیات حرارتی، نمونه در روغن داغ، به عنوان محیط کوئنچ، سرد شد که در این شرایط، ساختار لایه‌ای از کاربیدها بر اساس اختلاف در نرخ نفوذ و تمایل به تشکیل کاربید بین عناصر مختلف ایجاد شد. در نهایت نمونه برای انجام آزمایش‌ها و بررسی مورفولوژی سطح، جهت حذف نمک‌های باقی مانده بر روی سطح، در آب جوش غوطه‌ور گردید.

جدول 1- ترکیب شیمیایی فولاد 1.2379

عنصر	کربن	سیلیسیوم	منگنز	فسفر	گوگرد	کروم	مولیبدن	وانادیوم	آهن
مابقی	1.5	0.3	0.4	0.02	0.02	11.8	0.9	0.85	%

## 3- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

شکل 1 جهت بررسی مورفولوژی پوشش و مرز بین پوشش و سطح قطعه، از میکروسکوپ الکترونی و نوری منطبق با استاندارد ISO9220-ASTM B487 استفاده شد که تصاویر آن در شکل 1 آمده است. منطبق تصاویر مشخص است به‌وضوح ساختار همگن و یکنواخت پوشش را نشان می‌دهد. ضخامت کل پوشش حدود 7 میکرومتر اندازه‌گیری شد و عدم وجود ترک یا جداشدگی، نشان‌دهنده چسبندگی مناسب پوشش است.



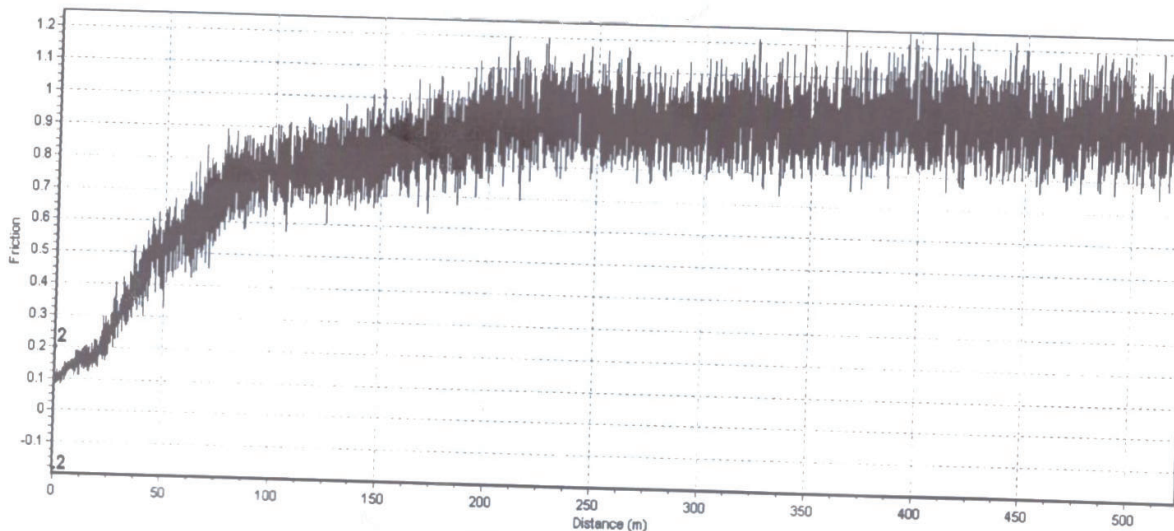
شکل 1- تصاویر میکروسکوپ الکترونی و نوری از لایه پوشش داده شده.

جهت بررسی سختی پوشش، تست میکرو سختی منطبق با استاندارد ASTM E 384-17 بر حسب ویکرز (Vickers) و اعمال نیرو به میزان 10gf برای اندازه‌گیری سختی سطح و پروفایل سختی در عمق صورت گرفت، پوشش ایجاد شده دارای سختی در حدود 3800 ویکرز می باشد که نسبت به پوشش های سنتی و متداول مقدار بسیار بالایی می باشد.

برای ارزیابی مقاومت به سایش پوشش ایجاد شده، آزمون سایش پین روی دیسک مطابق استاندارد ASTM با اعمال نیرو 10 نیوتن و مسافت سایش 500 متر صورت گرفت که نتایج آن در شکل 2 آورده شده است، به دلیل ساختار یکنواخت و بدون ترک پوشش و همچنین سختی بالا ایجاد شده به دلیل نفوذ و ایجاد پیوند متالورژیکی با زیرلایه، مقاومت به سایش بالایی از خود نشان می دهد. جدول 2 اطلاعات کمی آزمون را نشان می دهد. همانطور که در شکل 2 مشخص است، در مرحله اول (run in) ضریب اصطکاک از مقدار اولیه کم (0.1-0.2) بسرعت افزایش یافته و در بازه 0.6-0.8 تثبیت می گردد. در مرحله بعد ضریب اصطکاک در ناحیه پایدار به 0.8-1 می رسد و نوسانات لحظه ای نیز به چشم میخورد. مقدار جرم از دست رفته کم در کنار ضریب اصطکاک پایدار بیانگر غالب بودن مکانیزم سایش سطحی کنترل شده بجای جدایش لایه ای است.

جدول 2- نتایج آزمون سایش.

قطر اثر پین	محیط سایش	سرعت سایش	اختلاف وزن	وزن نهایی	وزن اولیه
16.45 mm	51.653 mm	0.1119	0.0008 gr	88.8419 gr	88.8427 gr

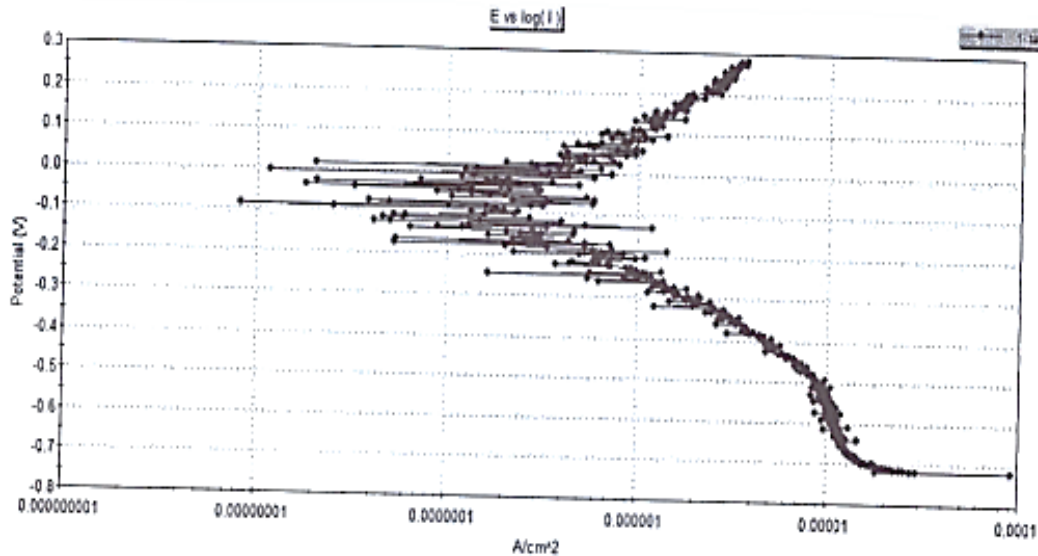


شکل 2- تست سایش. اعمال نیرو 10 نیوتن و مسافت سایش 500 متر.

شکل 3، آزمون پلاریزاسیون تافل که در الکترولیت محلول NaCl با غلظت 3.5%wt و در بازه پتانسیلی  $\pm 500$  mV نسبت به OCP به منظور ارزیابی رفتار خوردگی نمونه پوشش‌دهی شده در محیط خورنده، انجام گرفت را نشان می‌دهد. مرجع الکتروود مورد استفاده، Ag/AgCl بوده است. داده‌های عددی استخراج‌شده از منحنی پلاریزاسیون در جدول 3 آمده است. پتانسیل خوردگی نمونه برابر  $-0.0919$  V است. این مقدار نسبتاً نزدیک به ناحیه غیرفعال‌سازی در فلزات مقاوم بوده و پایداری اولیه سطح، نبود رفتار فعال و تهاجمی در محیط کلریدی و تشکیل یک لایه سطحی پایدار را نشان می‌دهد. از آنجا که نمونه رفتار فعال و تهاجمی را از خود نشان نداده و در ناحیه پتانسیل منفی نیز دچار انحلال سریع نشده است، بار دیگر پایداری ساختاری پوشش را تایید میکند. دانسیته جریان خوردگی  $4.37 \times 10^{-7}$ ، نشانه نرخ خوردگی بسیار پایین، مقاومت الکتروشیمیایی بالا و یکپارچگی مناسب پوشش است. مقاومت پلاریزاسیون 93878، به طور مستقیم مقاومت بالا در برابر انتقال جرم و در نتیجه حفاظت بسیار قوی سطح، وجود لایه پوشش متراکم و سخت و مقاومت بالای نمونه نسبت به نفوذ یون‌های کلرید می‌باشد.

جدول 3- نتایج آزمون خوردگی

$R_p$ (Ohm·cm <sup>2</sup> )	$B_a$ (mV/dec)	$B_c$ (mV/dec)	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
93878	862	341	$4.37 \times 10^{-7}$	-0.0919



شکل 3- منحنی پلاریزاسیون نمونه پوشش دهی شده .

پوشش کامپوزیتی حاصل از فرایند نفوذ حرارتی به روش حمام نمک مذاب بر روی فولاد ابزار 1.2379 ایجاد گردید. نتایج نشان داد که فرایند نفوذ حرارتی قابلیت ایجاد یک لایه کاملاً یکنواخت، متراکم و فاقد ترک بر روی سطح وسیع را داراست که این موضوع در تصاویر سطح مقطع نمونه توسط SEM به وضوح قابل مشاهده است. سختی سطحی پوشش در حدود 3800 ویکرز نیز بیانگر تشکیل یک لایه کاربیدی کامپوزیتی با استحکام بسیار بالا است. آزمون سایش نیز مشخص نمود که رفتار سایشی پس از مسافت کوتاه به ناحیه پایدار رسیده و مقدار ضریب اصطکاک در محدوده ثابت باقی مانده است. علاوه بر آن کاهش جرم تنها 0.0008 گرم اثبات چسبندگی بسیار بالای پوشش به زیر لایه است که مقاومت بالا پوشش در برابر تخریب مکانیکی را تضمین می‌نماید. در زمینه رفتار خوردگی، نتایج آزمون پلاریزاسیون نشان داد که پوشش ایجاد شده مقاومت الکتروشیمیایی سطح را به شدت بالا می‌برد. کاهش قابل توجه چگالی جریان خوردگی و افزایش مقاومت قطبی و جابه جایی پتانسیل خوردگی، نشان داد که لایه تشکیل شده مانعی موثر در برابر نفوذ یون‌های کلرید ایجاد می‌کند. این رفتار بیانگر آن است که پوشش علاوه بر مقاومت مکانیکی، پایداری شیمیایی و حفاظتی ممتازی را به ارمغان می‌آورد. به طور کلی، یافته‌های این تحقیق اثبات می‌نماید که پوشش کامپوزیتی نفوذ حرارتی می‌تواند با فراهم آوردن سختی بالا، مقاومت قابل توجه در برابر سایش و عملکرد خوردگی ممتاز، به عنوان یک گزینه صنعتی قابل اتکا جهت افزایش عمر قطعات فولاد ابزار گرم کار، سردکار فولاد زنگ نزن به کار گرفته شود. یکنواختی پوشش و قابلیت اعمال بر قطعات با ابعاد و وزن سنگین حتی تا وزن 150 کیلوگرم مزیت‌های کلیدی این پوشش جدید می‌باشد

#### 4- مراجع

- 1- غزاله بشارتی، «بررسی و مقایسه پوشش‌های تک‌لایه کاربید و انادیم تشکیل شده توسط اکسید فلزی با روش نفوذ واکنشی حرارتی (TRD) روی فولاد ابزار کربنی 1.1545 در دماها و زمان‌های متفاوت»، دهمین کنفرانس بین‌المللی مهندسی مواد و متالورژی (IMAT2021).
- 2- مینا دادخواه، «بررسی و مشخصه‌یابی تشکیل پوشش کاربید کروم روی فولاد ابزار کربنی 1.1545 در محیط پودر فشرده به روش نفوذ واکنشی حرارتی (TRD)»، یازدهمین کنفرانس بین‌المللی مهندسی مواد و متالورژی (IMAT2022).
- 3- امید گنجی، «بررسی تشکیل پوشش‌های لایه‌ای-کامپوزیتی کاربید کروم و انادیم روی فولادهای SKD11 و T10 به روش نفوذ واکنش حرارتی (TRD)»، نشریه مواد پیشرفته در مهندسی، دوره 40، شماره 4.

## اثر افزودن زیرکونیوم و اعمال عملیات ترمومکانیکی بر ریزساختار، سختی و هدایت الکتریکی آلیاژ Cu-Ni-Co-Si

رضا محمدی بیاتی<sup>۱</sup>، حامد شاه‌میر<sup>۲</sup>، علیرضا درخشنده<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- استادیار، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۳- دانشجوی دکتری رشته مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

Reza.bayati@modares.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش، اثر افزودن ۰/۰۲ درصد وزنی زیرکونیوم و مسیر ترمومکانیکی بر تحول ریزساختار، رفتار پیرسختی و هدایت الکتریکی آلیاژ Cu-Ni-Co-Si بررسی شد. دو آلیاژ Cu-Ni-Co-Si-Zr و Cu-Ni-Co-Si در مراحل مختلف مسیر ترمومکانیکی طراحی شده مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد شرایط بهینه پیرسختی برای هر دو آلیاژ در دمای ۵۰۰°C و زمان ۰/۵ ساعت حاصل می‌شود. بیشینه سختی آلیاژ پایه برابر با ۲۷۶ Hv و آلیاژ حاوی زیرکونیوم برابر با ۲۵۹ Hv به دست آمد. تحلیل پراش پرتو ایکس، تشکیل رسوبات بین‌فلزی (Ni,Co)<sub>2</sub>Si را در هر دو آلیاژ تأیید کرد. هدایت الکتریکی آلیاژ حاوی زیرکونیوم به ۴۱٪ IACS رسید که نسبت به آلیاژ پایه با ۳۹٪ IACS مقدار بالاتری است. نتایج نشان می‌دهد افزودن زیرکونیوم با تأثیر بر رفتار رسوب‌زنی، موجب افزایش رسانایی و کاهش نسبی سختی می‌شود. دو آلیاژ مورد بررسی پس از اعمال عملیات ترمومکانیکی خواص مکانیکی و الکتریکی مطلوبی را برای کاربردهای صنعتی از خود نشان دادند.

کلمات کلیدی: آلیاژ پایه‌مس، مهندسی ریزساختار، عملیات ترمومکانیکی، هدایت الکتریکی، رسوب‌سختی

### ۱- مقدمه

با گسترش صنعت نیمه‌رسانا و کوچک‌سازی مداوم تراشه‌ها، الزامات مربوط به هدایت الکتریکی، هدایت حرارتی و استحکام مکانیکی مواد افزایش یافته و در این میان آلیاژهای پایه‌مس به‌ویژه آلیاژ Cu-Ni-Si موسوم به آلیاژ کورسون، به‌عنوان نسل سوم مواد لیدفریم<sup>۱</sup> با استحکام بالا و هدایت متوسط معرفی شده‌اند که قادر به ارائه استحکام‌های بالاتر از ۶۰۰ مگاپاسکال همراه با پایداری حرارتی و نرخ رهایش تنش پایین هستند [۱-۶]. سازوکار استحکام‌بخشی این آلیاژها عمدتاً مبتنی بر رسوب‌سختی از طریق تشکیل رسوبات نانومتری δ-Ni<sub>2</sub>Si و فعال‌بودن سازوکارهایی چون اوروان که هم‌زمان با خروج عناصر محلول از زمینه و تشکیل رسوبات، موجب بهبود هدایت الکتریکی نیز می‌شود [۴-۱۰]. نتایج نشان می‌دهد نسبت بهینه Ni/Si در محدوده جرمی حدود ۴:۱ (اتمی ۲:۱)، بیشترین تشکیل رسوبات پایدار و بهترین توازن میان استحکام و رسانایی را فراهم می‌کند [۱۰-۱۳]. افزودن کبالت به آلیاژ کورسون با سرکوب تجزیه اسپینودال و تسهیل تشکیل فاز پایدار (Ni,Co)<sub>2</sub>Si موجب افزایش هم‌زمان سختی و هدایت الکتریکی تا حدود ۵-۱۵٪ IACS<sup>۲</sup> نسبت به آلیاژ پایه می‌شود، هرچند مقادیر بیشتر از این مقدار منجر به تشکیل فازهای درشت Co<sub>2</sub>Si و افت نسبی خواص مکانیکی می‌گردد [۱۴، ۱۵]. همچنین گزارش شده است که با تشکیل فاز (Ni,Co)<sub>2</sub>Si دمای انحلال رسوبات افزایش و نرخ رشد آن‌ها کاهش می‌یابد [۱۶]. از سوی دیگر، حضور کنترل‌شده زیرکونیوم با مهار رشد مرزدانه‌ها و کاهش انرژی فعال‌سازی رسوب‌گذاری، موجب افزایش جوانه‌زنی رسوبات δ-Ni<sub>2</sub>Si می‌شود، اما افزایش

<sup>1</sup> Lead frame

<sup>2</sup> International Annealed Copper Standard

بیش از حد آن با تشکیل فاز درشت  $Ni_2ZrSi$ ، کاهش کسر حجمی رسوبات مؤثر و افت تدریجی استحکام و سختی همراه خواهد بود [۱۷-۱۹].

بر این اساس، هدف اصلی این پژوهش بررسی رفتار ریزساختاری و خواص مکانیکی و الکتریکی آلیاژ  $Cu-1.5Ni-1Co-0.5Si$  و ارزیابی اثر هم‌زمان افزودن عنصر زیرکونیوم و انجام عملیات ترمومکانیکی بر عملکرد این آلیاژ است. بدین منظور، دو آلیاژ شامل آلیاژ پایه فوق‌الذکر و آلیاژ حاوی مقادیر جزئی زیرکونیوم تهیه گردید و هر دو طبق یک مسیر فرآوری یکسان شامل ریخته‌گری، همگن‌سازی، نورد و پیرسختی فرآوری شدند تا امکان مقایسه دقیق اثر زیرکونیوم فراهم شود. به‌منظور تحلیل تحولات فازی و ریزساختاری، آزمون‌های متالوگرافی و پراش پرتو ایکس انجام شد و تغییرات خواص مکانیکی و الکتریکی از طریق آزمون سختی سنجی و اندازه‌گیری هدایت الکتریکی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این مطالعه می‌تواند درک روشنی از نقش زیرکونیوم در دگرگونی ریزساختار و بهینه‌سازی تعادل میان استحکام و هدایت الکتریکی آلیاژهای کورسون حاوی کبالت ارائه داده و مسیر طراحی آلیاژهای با عملکرد بهبودیافته برای کاربردهای لیدفریم را هموار سازد.

## ۲- روش پژوهش

در این پژوهش، دو آلیاژ پایه‌مس شامل  $Cu-Ni-Co-Si$  و  $Cu-Ni-Co-Si-Zr$  به‌منظور بررسی اثر افزودن زیرکونیوم بر رفتار رسوب‌زنی، تحول ریزساختاری و خواص سختی و الکتریکی سیستم آلیاژی حاوی کبالت تهیه شدند. نمونه‌ها با ذوب مواد اولیه با خلوص بالا و ریخته‌گری در قالب فولادی پیش‌گرم شده فرآوری شدند. در گام نخست، آنالیز کوانتومتری به‌عنوان مبنای تعیین ترکیب شیمیایی آلیاژها مورد استفاده قرار گرفت و نتایج آن در جدول ۱ گزارش شده است. این آنالیز به‌عنوان معیار اولیه برای اطمینان از صحت ترکیب شیمیایی و مطابقت آن با مقادیر طراحی شده به کار گرفته شد. به منظور افزایش دقت و اعتبار نتایج، ترکیب شیمیایی آلیاژها همچنین با استفاده از آنالیز ICP-OES<sup>۱</sup> مورد بررسی قرار گرفت و ترکیب شیمیایی آلیاژها به صورت  $Cu-1.01Ni-1.1Co-0.02Zr$  و  $Cu-1.01Ni-1.1Co-0.4Si$  به دست آمد. این داده‌ها نشان داد که ترکیب نهایی آلیاژها با ترکیب اسمی بسیار نزدیک بوده و مبنای تحلیل‌های ریزساختاری، رفتار رسوب‌زنی و خواص نهایی در ادامه پژوهش قرار گرفت. این مقادیر مبنای تحلیل‌های ریزساختاری و فرایندی در ادامه پژوهش قرار گرفتند. پس از ریخته‌گری، با اهداف کاهش ضخامت اولیه قطعه ریخته‌گری، بهبود و همگن‌سازی ریزساختار دندریتی ناشی از انجماد و فراهم‌کردن شرایط مناسب برای عملیات آنیل محلولی و شکل دهی بعدی، تحت نورد سرد قرار گرفتند و ضخامت آن‌ها تا حدود ۳ میلی‌متر کاهش یافت. در ادامه، عملیات آنیل محلولی در دمای  $950^{\circ}C$  و به مدت ۱ ساعت انجام شد و نمونه‌ها بلافاصله کوئچ شدند تا محلول جامد فوق‌اشباع از عناصر آلیاژی ایجاد گردد. پس از این مرحله، نورد سرد با ۷۰ درصد کاهش ضخامت اعمال شد. هدف این مرحله، علاوه بر افزایش چگالی عیوب بلوری (به‌خصوص نابجایی) و فراهم‌کردن بستر مناسب برای رسوب‌زنی، کاهش ضخامت نمونه‌ها از حدود ۳ میلی‌متر به بازه مناسب برای کاربردهای صنعتی ۰/۵ میلی‌متر بود. نمونه‌های نوردشده تحت عملیات پیرسختی در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و  $600^{\circ}C$  و در بازه‌های زمانی ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ ساعت قرار گرفتند. نتایج سختی‌سنجی نشان داد که شرایط بهینه پیرسختی (سختی بیشینه) در هر دو آلیاژ در دمای  $500^{\circ}C$  و زمان ۰/۵ ساعت به‌دست می‌آید. آزمون پراش پرتو ایکس نیز تنها روی همین نمونه‌ها با سختی بیشینه و پیش از اعمال نورد نهایی انجام شد تا ماهیت رسوبات و ریزساختار پیرسختی شده بدون اثر تغییرشکل ثانویه ارزیابی شود. پس از تعیین شرایط بهینه، نورد نهایی با کاهش ضخامت ۲۰ درصدی اعمال گردید تا پایداری ساختار رسوبی و رفتار آلیاژ در برابر تغییرشکل تکمیلی، مشابه شرایط صنعتی، بررسی شود. بررسی ریزساختار با استفاده از میکروسکوپ نوری در سه مرحله انجام شد: حالت آنیل محلولی، پس از ۷۰٪ نورد سرد و حالت نهایی پس از اتمام مسیر

<sup>1</sup> Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy

ترمو مکانیکی. آماده‌سازی نمونه‌ها شامل پولیش و اچ با محلول  $\text{FeCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$  بود که در آن آب به‌عنوان پایه محلول اچ استفاده شد. آزمون سختی سنجی به روش ویکرز مطابق استاندارد ASTM E384 و با بار  $100\text{ gf}$  و زمان نگهداری  $10$  ثانیه انجام شد. برای افزایش دقت و کاهش اثرات ناهمگنی موضعی، سختی هر نمونه در پنج نقطه مجزا و انتخاب‌شده به‌صورت تصادفی اندازه‌گیری شد و مقدار سختی نهایی به‌صورت میانگین سختی این پنج نقطه گزارش گردید. به‌منظور بررسی تحول فازی در مراحل مختلف عملیات ترمو مکانیکی، آزمون پراش پرتو ایکس بر روی نمونه‌های آنیل‌محلولی و نمونه‌های پیرسخت‌شده در شرایط بیشینه سختی ( $500^\circ\text{C}$ ،  $0.5$  ساعت) انجام شد. الگوهای پراش با دستگاه Philips X'Pert MPD مجهز به تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  در بازه زاویه‌ای  $2\theta$  از  $35^\circ$  تا  $55^\circ$ ، با اندازه گام  $0.020^\circ$  درجه و زمان اسکن  $30$  دقیقه ثبت گردیدند. هدایت الکتریکی نمونه‌ها با روش چهارپروب و مطابق استاندارد ASTM B193 اندازه‌گیری شد. این آزمون تنها بر روی نمونه‌های نهایی پس از تکمیل مسیر ترمو مکانیکی انجام شد. برای دقت بیشتر، یک نمونه مس خالص آنیل‌شده نیز به‌عنوان مرجع در کنار دو آلیاژ مورد آزمون قرار گرفت.

جدول ۱ - نتایج آنالیز کوانتومتری آلیاژهای مورد مطالعه

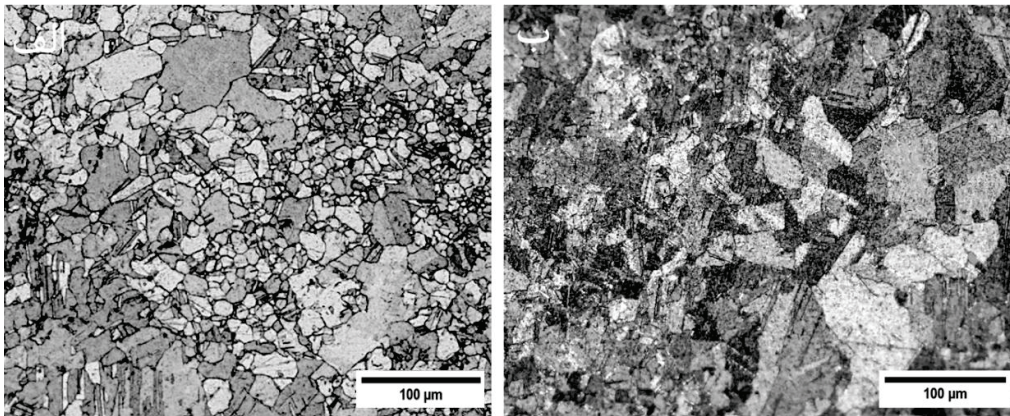
آلیاژ	عناصر (درصد وزنی)				
	Cu	Ni	Si	Co	Zr
Cu-Ni-Co-Si	پایه	۱/۵۷	۰/۵۹۲	۰/۹۲۴	-
	S	Mn	Zn	Sn	Fe
	۰/۰۰۴۱	۰/۰۱۱۱	۰/۰۰۵۵	۰/۰۰۲۷	۰/۰۲۲۹
Cu-Ni-Co-Si-Zr	پایه	۱/۵۸	۰/۵۳۷	۰/۹۹۹	۰/۰۶۵۹
	S	Mn	Zn	Sn	Fe
	۰/۰۰۳۲	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۲۲	۰/۰۰۲۲	۰/۰۱۹۱

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

#### ۳-۱- ریزساختار آنیل‌محلولی و نورد

به منظور بررسی وضعیت ریزساختار اولیه پیش از آغاز فرایند رسوب‌زنی، تصاویر میکروسکوپی دو آلیاژ  $\text{Cu-Ni-Co-Si}$  و  $\text{Cu-Ni-Co-Si-Zr}$  پس از عملیات آنیل‌محلولی در دمای  $950^\circ\text{C}$  و کوئنچ در آب در شکل ۱ ارائه شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، هر دو آلیاژ دارای دانه‌های هم‌محور بدون جهت‌گیری مشخص و با مرزدانه‌های آشکار هستند. عدم مشاهده فاز ثانویه قابل رؤیت در تصاویر نوری بیانگر تشکیل یک محلول جامد فوق‌اشباع مناسب است. ریزساختار هر دو آلیاژ، برخلاف انتظار تشکیل ساختاری کاملاً همگن، شامل توزیعی از دانه‌های ریز، متوسط و درشت است و ناهمگنی اندازه دانه‌ها به‌وضوح قابل تشخیص است. این رفتار در آلیاژهای پایه‌مس با انرژی نقص چیدمان پایین رایج بوده و ناشی از تفاوت‌های موضعی در میزان کرنش ذخیره‌شده، الگوی نابجایی‌های اولیه در اثر نورد گرم و اختلاف در سرعت رشد مرزدانه‌ها در طول فرایند آنیل انحلالی است. حضور این ناهمگنی همچنین نشان می‌دهد که مسیر ترمو مکانیکی پیشین می‌تواند نقش مؤثری در آغاز جوانه‌زنی دانه‌ها

(تبلور مجدد) و رقابت بین رشد دانه‌ها داشته باشد. در هر دو آلیاژ حضور دوقلوبی‌های آنیل آشکار است. این دوقلوبی‌ها از ویژگی‌های رایج ساختارهای FCC با انرژی نقص چیدمانی پایین بوده و نشانه‌ای از تحقق کامل فرایند تبلور مجدد محسوب می‌شوند. علاوه بر این، مرزدانه‌های دوقلوبی به‌عنوان نواحی با انرژی مرزی مشخص می‌توانند در مراحل بعدی، مسیرهای نفوذ سریع‌تر و مکان‌های ترجیحی بیشتری را برای جوانه‌زنی رسوبات فراهم کنند [۲۰]. از این رو، تفاوت در اندازه دانه‌ها، کسر حجمی مرزدانه‌ها و حضور مرزهای ویژه مانند دوقلوبی‌ها نقش تعیین‌کننده‌ای در رسوب‌زنی مرحله پیرسختی، نرخ افزایش سختی در مراحل آغازین، مقدار بیشینه سختی و حتی پایداری رسوبات در دماهای بالا خواهد داشت. با توجه به اینکه ریزساختار ارائه‌شده در تصویر (ب) مربوط به آلیاژ حاوی ۰/۰۲ درصد وزنی زیرکونیوم است، مشاهده دانه‌های درشت‌تر در این نمونه بیانگر آن است که مقدار افزوده‌شده زیرکونیوم در شرایط حاضر نتوانسته نقش مؤثری در مهار رشد مرزدانه‌ها و کنترل فرایند رشد دانه طی عملیات آنیل انحلالی ایفا کند. به نظر می‌رسد مقدار محدود زیرکونیوم، به‌همراه دمای بالای عملیات محلول‌سازی، موجب شده است رشد ترجیحی برخی دانه‌ها تسهیل گردد. این نتایج نشان می‌دهد که اثر زیرکونیوم بر رفتار رشد دانه، وابستگی قابل توجهی به مقدار آن و شرایط ترمومکانیکی اعمال‌شده دارد.

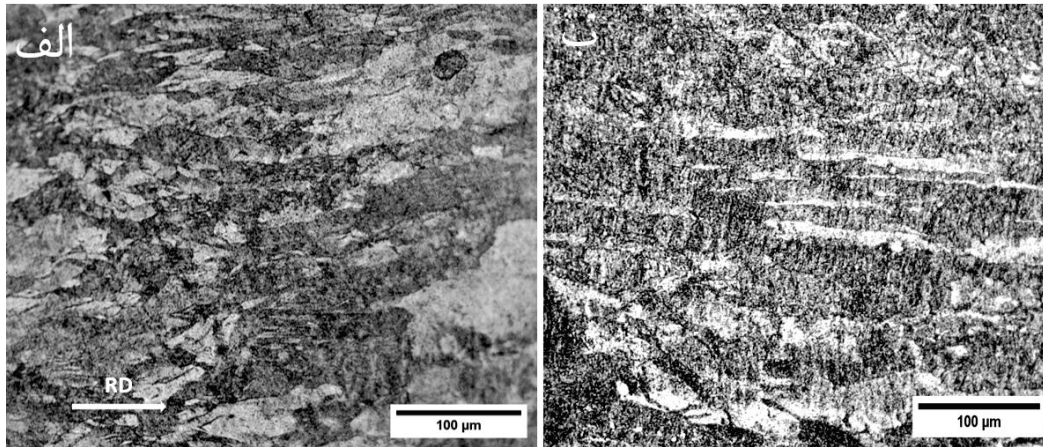


شکل ۱ - تصاویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار آنیل محلولی آلیاژهای الف) Cu-Ni-Co-Si، ب) Cu-Ni-Co-Si-Zr

ریزساختار آلیاژها پس از ۷۰٪ نورد سرد در شکل ۲ نشان داده شده است. نورد سرد آلیاژ آنیل محلولی شده، تعداد زیادی باندهای تغییرشکل<sup>۱</sup> و باندهای لغزش<sup>۲</sup> را درون دانه‌ها ایجاد کرده است. تغییرشکل دانه‌ها در طی نورد سرد موجب ایجاد نواحی با کرنش بالا به صورت باندهای لغزش می‌شود. این باندهای لغزش به‌عنوان مراکز جوانه‌زنی برای رسوب‌زنی در طی عملیات پیرسختی بعدی عمل می‌کنند [۲۱، ۲۲]. مشاهده شده است که رسوب‌گذاری می‌تواند به‌صورت ترجیحی روی باندهای تغییرشکل در آلیاژ پس از نورد سرد اتفاق افتد. چگالی بالای نابجایی‌ها علاوه بر فراهم کردن مسیر برای نفوذ آلیاژی، تعداد زیادی مرکز جوانه‌زنی در اختیار قرار می‌دهد و در نتیجه موجب افزایش سرعت رسوب‌زنی و رشد می‌شود [۲۰، ۲۱، ۲۳].

<sup>1</sup> Deformation Bands

<sup>2</sup> Slip Bands



شکل ۲ - تصاویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار ۷۰٪ نورد شده آلیاژهای الف (Cu-Ni-Co-Si) و ب (Cu-Ni-Co-Si-Zr)

### ۳-۲- اثر عملیات پیرسختی

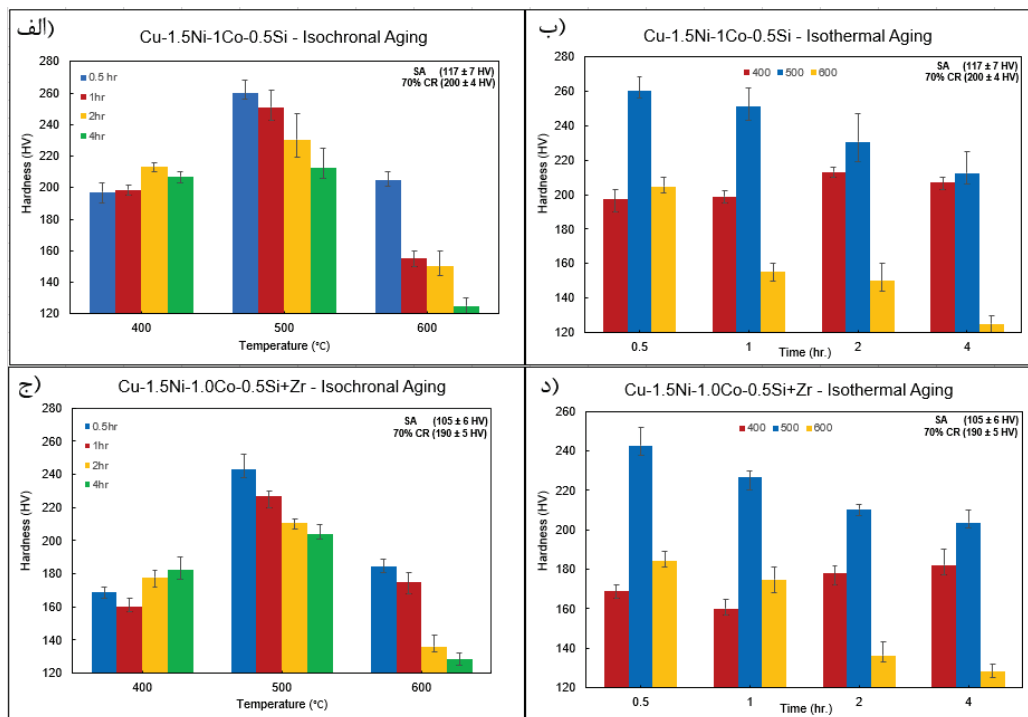
با توجه به نمودارهای پیرسختی هم‌دما<sup>۱</sup> (شکل ۳)، مشاهده می‌شود که در دمای ۴۰۰°C، هر دو آلیاژ رفتار رسوب‌زنی بسیار کندی را نشان می‌دهند و سختی آن‌ها تنها با شیبی ملایم افزایش می‌یابد. این روند ناشی از کافی نبودن دما و در نتیجه نیروی محرکه برای نفوذ سریع اتم‌های نیکل و سیلیسیم و کبالت است؛ به طوری که جوانه‌زنی و رشد رسوبات  $(Ni,Co)_2Si$  به کندی پیش می‌رود و احتمالاً سازوکار قفل‌کردن نابجایی‌ها به طور کامل فعال نمی‌شود. در نتیجه، افزایش سختی محدود و تدریجی بوده و بیشینه سختی تنها پس از زمان‌های طولانی‌تر ظاهر می‌شود. در آلیاژ Cu-Ni-Co-Si، بیشینه سختی در زمان ۲ ساعت رخ داده و مقدار آن برابر با  $213 \pm 3$  Hv است. در مقابل، آلیاژ Cu-Ni-Si-Co-Zr افزایش سختی کندتری را تجربه کرده و بیشینه سختی تنها در زمان ۴ ساعت به مقدار  $183 \pm 7$  Hv رسیده است. علاوه بر رسیدن دیرتر به بیشینه سختی، این آلیاژ یک رفتار غیرخطی مشخص شامل کاهش سختی در زمان‌های میانی و سپس افزایش مجدد سختی را نشان می‌دهد. این پدیده را می‌توان به دو عامل مرتبط دانست: نخست، اثر زیرکونیوم در کاهش سرعت نفوذ، که باعث تأخیر در تشکیل رسوبات می‌شود [۱۷]؛ دوم، احتمال وقوع بازیابی موضعی یا حتی تبلور مجدد موضعی که می‌تواند سختی را کاهش دهد.

افزایش تعداد عیوب بلوری ایجادشده در آلیاژ پس از ۷۰٪ نورد سرد موجب می‌شود که نرخ رسوب‌زنی فازهای بین‌فلزی در مراحل اولیه پیرسختی افزایش یابد [۲۰، ۲۲]. در نتیجه، سختی تا مقدار بیشینه خود افزایش پیدا کرده و برای مدتی در همان مقدار ثابت می‌ماند. با افزایش بیشتر زمان پیرسختی، آلیاژ می‌تواند وارد مرحله فرایپیرسختی می‌شود که در این مرحله، انتظار می‌رود با درشت شدن رسوبات نانومتری و از دست رفتن رابطه همدوسی میان فازهای بین‌فلزی و زمینه، خاصیت قفل‌کردن نابجایی‌ها و مرزدانه‌ها توسط سازوکار اوراوان غیرفعال شده و تبلور مجدد موضعی اتفاق می‌افتد؛ امری که سبب افت سختی می‌شود [۱۹]. بیشینه سختی برای آلیاژ Cu-Ni-Co-Si در دمای ۵۰۰°C برابر با  $500 \pm 6$  Hv و برای آلیاژ Cu-Ni-Si-Co-Zr برابر با  $243 \pm 7$  Hv است. در دمای ۶۰۰°C نیز، سختی هر دو آلیاژ در مراحل اولیه به سرعت افزایش یافته، در مدت

<sup>1</sup> Isothermal

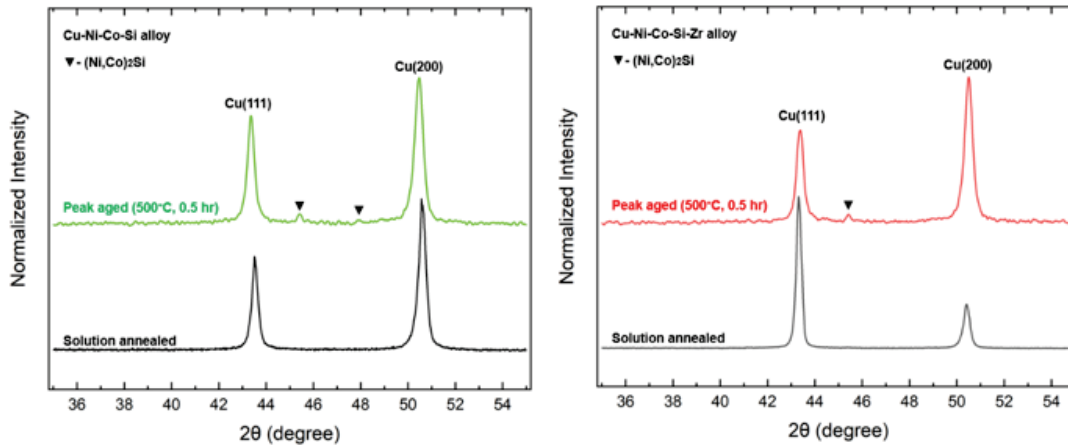
زمان کوتاهی به مقدار بیشینه رسیده و سپس با ادامه زمان پیرسختی کاهش یافته است. برای این تغییرات سختی نیز می‌توان دلایل گفته شده برای دمای  $500^{\circ}\text{C}$  را برشمرد. بیشینه سختی برای آلیاژ Cu-Ni-Co-Si در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  برابر با  $5 \pm \text{Hv}$  و برای آلیاژ Cu-Ni-Si-Co-Zr برابر با  $4 \pm 185 \text{ Hv}$  است که کمترین بیشینه سختی در بین سه دمای مورد بررسی است. همچنین افت سختی در این دما نسبت به دیگر دماها شدیدتر است. علت افت ناگهانی سختی و پایین بودن کلی سختی در  $600^{\circ}\text{C}$  نسبت به دیگر دماها ناشی از بالا بودن دما و نفوذ سریع عناصر و رشد سریع رسوبات نانومتری و حتی انحلال رسوبات در زمینه، رخ دادن کامل تبلور مجدد و رشد دانه و ورود زود هنگام به مرحله فراپیرسختی است. با توجه به نمودارهای پیرسختی هم‌دما می‌توان دریافت که با افزایش دمای پیرسختی، زمان لازم برای رسیدن به سختی بیشینه کاهش می‌یابد [۲۰، ۲۲، ۲۴]؛ زیرا فرآیند رسوب‌زنی عمدتاً وابسته به نفوذ اتمی است و با افزایش دما، ضریب نفوذ افزایش پیدا کرده و رسوب‌زنی با سرعت بیشتری انجام می‌شود [۱۹].

نتایج آزمون سختی‌سنجی بر حسب زمان در سه دما نشان داد که هر دو آلیاژ در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  بالاترین مقدار سختی را در مقایسه با سایر دماهای مورد بررسی به دست آوردند. نتایج آزمون سختی‌سنجی بر حسب دمای پیرسختی نیز نشان می‌دهد که سختی هر دو آلیاژ با افزایش دما ابتدا افزایش یافته و در  $500^{\circ}\text{C}$  به بیشترین مقدار خود رسیده است. برای هر دو آلیاژ، دمای  $500^{\circ}\text{C}$  و زمان  $0.5$  ساعت بهینه‌ترین زمان و دمای پیرسختی تعیین گردید.



شکل ۳- تغییرات سختی در آلیاژهای: (الف و ب) Cu-Ni-Co-Si، (ج و د) Cu-Ni-Co-Si-Zr تحت پیرسختی هم‌دما و هم‌زمان

به‌منظور شناسایی فاز در آلیاژهای همگن شده و همچنین بررسی رسوبات تشکیل‌شده احتمالی در شرایط بیشینه سختی، آزمون پراش پرتو ایکس روی دو آلیاژ  $\text{Cu-Ni-Co-Si}$  و  $\text{Cu-Ni-Si-Co-Zr}$  پس از همگن‌سازی و پس از پیرسختی در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت  $0.5$  ساعت انجام شد (شکل ۴). در هر دو آلیاژ، پیک‌های اصلی مربوط به ساختار بلوری FCC مس، شامل بازتاب صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) مشاهده شد که بیشترین شدت را دارا هستند. حضور و موقعیت این پیک‌ها بدون تغییر محسوسی نسبت به حالت آنیل‌محلولی است. در آلیاژ  $\text{Cu-Ni-Co-Si}$  حضور پیک‌های ضعیف در نواحی پیرامون صفحات (۱۲۱) و (۰۰۲) بیانگر تشکیل رسوبات بین‌فلزی  $(\text{Ni,Co})_2\text{Si}$  است [۲۴، ۲۵]. طبق تحقیقات انجام شده، کبالت با شبکه HCP انحلال‌پذیری بسیار کمی در زمینه FCC مس دارد و به‌راحتی با جای خالی‌های شبکه ترکیب می‌شود. این رفتار، حرکت و در دسترس بودن جای خالی برای تجزیه اسپینودال  $\text{Cu-Si}$  را محدود کرده و در نتیجه احتمال تشکیل نواحی غنی از سیلیسیم در زمینه را کاهش می‌دهد [۱۴، ۱۵، ۲۵]. از سوی دیگر، انرژی پیوند  $\text{Co-Si}$  برای تشکیل فاز، بزرگ‌تر از انرژی پیوند  $\text{Ni-Si}$  و از نظر شعاع اتمی هم بزرگ‌تر از اتم نیکل است [۲۶]؛ بنابراین کبالت تمایل بیشتری به خروج از محلول جامد و واکنش با سیلیسیم و تشکیل فاز بین‌فلزی  $\text{Co}_2\text{Si}$  را دارد [۱۵]. از نظر ساختاری نیز، فازهای  $\text{Ni}_2\text{Si}$  و  $\text{Co}_2\text{Si}$  هر دو ساختار اورتورومبیک داشته، پارامترهای شبکه آن‌ها بسیار مشابه است. این نزدیکی پارامتر شبکه‌ای امکان تشکیل فاز مختلط  $(\text{Ni,Co})_2\text{Si}$  دارد و در بیشتر مطالعات، این ترکیب حاوی نیکل و سیلیسیم و کبالت به عنوان فاز بین‌فلزی اصلی در نظر گرفته می‌شود و نه رسوبات مستقل  $\text{Ni}_2\text{Si}$  یا  $\text{Co}_2\text{Si}$  [۲۰، ۲۷]. مشاهده پیک‌های ضعیف اما مشخص این ترکیب بین فلزی  $(\text{Ni,Co})_2\text{Si}$  در الگوی پراش تأیید می‌کند که رسوب‌زنی در این شرایط به صورت مؤثر انجام شده و رسوبات نانومتری مذکور در زمینه توزیع شده‌اند. این رسوبات نانومتری به واسطه ریز بودن و داشتن رابطه همدوس با زمینه مسی از طریق فعال‌سازی سازوکار اوراوان، مانع مؤثری در برابر حرکت نابجایی ایجاد می‌کنند که باعث افزایش سختی و استحکام آلیاژ می‌شوند؛ همین‌طور این رسوبات به عنوان قفل عمل کرده و جلوی مهاجرت مرزخانه‌ای و متعاقباً رخ دادن بازیابی و تبلور مجدد را می‌گیرند [۲۳]. همان‌طور که در نمودارهای سختی مشاهده می‌شود، بالاترین سختی برای این آلیاژ متعلق به دمای  $500^\circ\text{C}$  است. در آلیاژ  $\text{Cu-Ni-Si-Co-Zr}$  نیز پیک‌های زمینه مس مشابه نمونه اول مشاهده می‌شود، در این آلیاژ، پیک ضعیف صفحه (۱۲۱) مشاهده می‌شود که بیان‌گر حضور مقدار محدودی از رسوبات  $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$  یا  $(\text{Ni,Co})_2\text{Si}$  است و هیچ‌گونه پیکی که مربوط به ترکیبات بین فلزی حاوی نیکل و سیلیسیم و زیرکونیوم باشد یافت نشد. رفتار سختی آلیاژ  $\text{Cu-Ni-Co-Si-Zr}$  در مقایسه با آلیاژ  $\text{Cu-Ni-Co-Si}$  نشان می‌دهد که حضور زیرکونیوم سبب کاهش سختی در دماها و زمان‌های مختلف پیرسختی می‌شود. منشأ این رفتار را می‌توان با توجه به چندین سازوکار کلیدی که در مطالعات پیشین گزارش شده است تفسیر کرد. نخست آن‌که اضافه‌کردن زیرکونیوم موجب تشکیل رسوبات  $\text{Ni}_2\text{SiZr}$  می‌شود. تشکیل این فازها باعث کاهش مقدار نیکل و سیلیسیم باقی‌مانده در زمینه می‌شود. از آنجایی که رسوب اصلی در آلیاژ  $\text{Cu-Ni-Co-Si}$ ، فاز  $(\text{Ni,Co})_2\text{Si}$  است، کاهش نسبی غلظت نیکل و سیلیسیم در زمینه، کاهش کسر حجمی رسوبات را به دنبال دارد [۱۹]. بیان شده است که تنش اوراوان با فاصله بین رسوبات رابطه عکس دارد. بنابراین در حضور زیرکونیوم با کاهش کسر حجمی، فاصله بین رسوبات بیشتر شده و تنش اوراوان کاهش می‌یابد؛ موضوعی که مستقیماً به افت سختی منجر می‌شود [۱۷، ۱۹]. از سوی دیگر، مطالعات نشان داده‌اند که آلیاژهای حاوی زیرکونیوم در مقایسه با نمونه‌های فاقد آن، چگالی نابجایی کمتری پس از پیرسختی دارند. این کاهش چگالی نابجایی هم به دلیل تسهیل پدیده بازیابی می‌دهد [۱۸]. بدین ترتیب تعداد مکان‌های بالقوه جوانه‌زنی رسوبات  $(\text{Ni,Co})_2\text{Si}$  کمتر شده و رسوب‌زنی مؤثر دیرتر آغاز می‌شود. نتیجه این فرایند، سختی کمتر در زمان‌های اولیه و میانی پیرسختی است [۱۸].

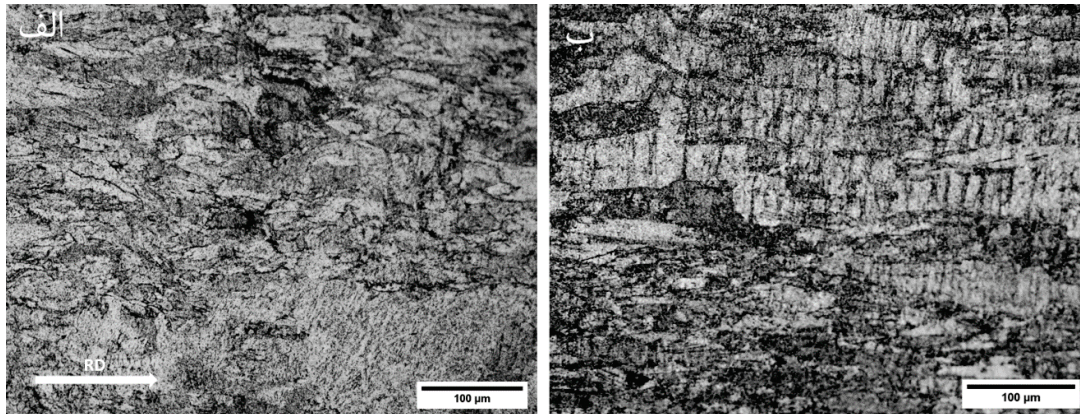


شکل ۴- الگوهای پراش پرتو ایکس آلیاژهای Cu-Ni-Co-Si و Cu-Ni-Co-Si-Zr در حالت آنیل انحلالی و پس از پیرسختی در  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۰/۵ ساعت

### ۳-۳- اثر عملیات ترمومکانیکی بر خواص آلیاژ

پس از تعیین شرایط بیشینه سختی ( $500^{\circ}\text{C}$ ، ۰/۵ ساعت)، هر دو آلیاژ تحت یک مرحله نورد سرد نهایی به میزان ۲۰٪ قرار گرفتند تا اثر تغییر شکل ثانویه بر خواص مکانیکی و ریزساختار مورد ارزیابی قرار گیرد. نتایج سختی‌سنجی نشان می‌دهد که اعمال ۲۰٪ نورد موجب افزایش مجدد سختی در هر دو آلیاژ شده است. این افزایش سختی در این مرحله عمدتاً ناشی از افزایش چگالی نابجایی‌ها در نتیجه تغییر شکل پلاستیک و برهم‌کنش نابجایی‌ها با رسوبات نانومتری موجود است؛ رسوباتی که در مرحله بیشینه سختی تشکیل شده‌اند و اکنون به‌عنوان موانع مؤثر در برابر حرکت نابجایی‌ها عمل کرده و سازوکار استحکام بخشی ترکیبی رسوب‌سختی و کارسختی را فعال می‌کنند. سازوکارهای استحکام بخشی در این مرحله شامل سازوکارهای ریزدانگی، رسوب سختی و کارسختی است [۳، ۱۸].

پس از اعمال نورد سرد نهایی به میزان ۲۰٪، ریزساختار هر دو آلیاژ دچار تغییر شکل شدیدی شده و شکل لایه‌لایه و جهت‌دار پیدا کرده است. همان‌گونه که در تصویر ۵ مشاهده می‌شود، ریزساختار شامل باندهای لغزش، زیرساختارهای کرنش‌دار و دانه‌های کشیده‌شده در راستای نورد است. این رفتار نشان می‌دهد که آلیاژها وارد ناحیه کارسختی ثانویه شده‌اند؛ ناحیه‌ای که در آن چگالی بالای نابجایی‌ها، تشکیل زيردانه‌ها و ایجاد دیواره‌های نابجایی نقش اصلی را در دگرگونی ریزساختار ایفا می‌کنند. اگرچه هر دو آلیاژ الگوی کلی مشابهی از کشیدگی دانه‌ها و نوارهای لغزش را نشان می‌دهند.



شکل ۵ - تصاویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار ۲۰٪ نورد شده آلیاژهای الف (Cu-Ni-Co-Si) و ب (Cu-Ni-Co-Si-Zr)

بر اساس قانون ماتیسِن (Matthiessen's rule)، مقاومت الکتریکی فلزات ناشی از اتم‌های محلول، سطوح فصل مشترک، نابجایی‌ها، و پراکندگی فونونی هستند. مقاومت ناشی از اتم‌های محلول به مقدار اتم‌های حل‌شونده وابسته است و در آلیاژهای جانشینی، عامل غالب محسوب می‌شود. پراکندگی فونونی از ارتعاشات حرارتی ناشی می‌شود و به دما وابسته است. بنابراین، این پراکندگی فونونی مقدار ثابتی دارد، زیرا تمامی آزمون‌های رسانایی الکتریکی در دمای اتاق انجام می‌شوند. پراکندگی ناشی از نابجایی‌ها به چگالی نابجایی‌ها وابسته است. پراکندگی در فصول مشترک نیز به مقدار سطوح مشترک بستگی دارد [۱۷]. در مرحله اعمال نورد سرد قبل و حتی بعد از عملیات‌های حرارتی، رسانایی الکتریکی تمامی آلیاژهای مورد آزمایش به‌طور جزئی کاهش می‌یابد که این کاهش ناشی از افزایش پراکندگی الکترون‌ها در اثر افزایش چگالی نابجایی و فصول مشترک است [۱۷]. به‌طور کلی بر اساس مطالعات، رسانایی الکتریکی با افزایش دما در طی پیرسختی هم‌زمان و با افزایش زمان در طی پیرسختی هم‌دما افزایش می‌یابد. افزایش رسانایی الکتریکی را می‌توان به رسوب‌گذاری فاز  $Ni_2Si$  و یا فاز  $(Ni,Co)_2Si$  نسبت داد که مقدار اتم‌های محلول در زمینه مس را کاهش می‌دهد [۱۷-۱۹].

رسانایی الکتریکی دو آلیاژ پس از تکمیل مسیر ترمومکانیکی اندازه‌گیری شد و در جدول ۲ همراه با سختی نهایی نمایش داده شده است. در میان دو آلیاژ مورد بررسی، رسانایی الکتریکی آلیاژ Cu-Ni-Co-Si برابر با ۳۹٪ IACS و آلیاژ دوم، یعنی Cu-Ni-Co-Si-Zr برابر ۴۱٪ IACS است. رسانایی بیشتر و سختی کمتر این آلیاژ نسبت به آلیاژ بدون زیرکونیوم را می‌توان به رسوب‌زنی در حضور زیرکونیوم نسبت داد. احتمالاً افزودن زیرکونیوم غلظت محلولی عناصر آلیاژی را در زمینه نسبت به آلیاژ فاقد زیرکونیوم بیشتر کاهش می‌دهد و کاهش مقدار نیکل و سیلیسیم باقی‌مانده در زمینه، پراکندگی الکترون‌ها را محدود کرده و در نتیجه مقاومت ویژه آلیاژ کاهش و موجب افزایش رسانایی می‌شود. از سوی دیگر، نورد نهایی ۲۰٪، چگالی نابجایی‌ها را افزایش می‌دهد، اما به دلیل انجام این نورد پس از تکمیل رسوب‌زنی، سهم چگالی نابجایی‌ها در مقاومت الکتریکی نسبت به مؤلفه غالب اتم‌های حل‌شونده ناچیز است و نمی‌تواند تفاوت عمده‌ای میان دو آلیاژ ایجاد کند [۴، ۸، ۲۸]. بنابراین، اختلاف رسانایی دو سیستم عمدتاً ناشی از تفاوت در مقدار عناصر باقی‌مانده در محلول جامد و ماهیت رسوبات تشکیل شده است. با این حال، همین پدیده اثر معکوسی بر استحکام و سختی دارد. در آلیاژهای Cu-Ni-Co-Si، سختی عمدتاً از تشکیل رسوبات نانومتری  $(Ni,Co)_2Si$  حاصل می‌شود ولی با حضور زیرکونیوم بخشی از عناصر آلیاژی به جای مشارکت در تشکیل رسوبات  $(Ni,Co)_2Si$

در فازهای بین‌فلزی حاوی زیرکونیوم و سیلیسیم و نیکل مصرف می‌شوند، و در نتیجه کسر حجمی رسوبات استحکام بخش اصلی کاهش می‌یابد. این موضوع اثربخشی سازوکار اوراوان را تضعیف کرده و نهایتاً به کاهش سختی منجر می‌شود [۱۷-۱۹].

در جدول ۲، همچنین سختی و هدایت الکتریکی مجموعه‌ای از آلیاژهای پایه‌مس فراوری شده با مسیرهای مختلف ترمومکانیکی در مطالعات مختلف گزارش و مقایسه شده است. داده‌ها نشان می‌دهد که انتخاب ترکیب شیمیایی مناسب و همچنین کنترل شرایط ترمومکانیکی نقش تعیین‌کننده‌ای در ایجاد تعادل میان استحکام مکانیکی و هدایت الکتریکی دارد، دو خاصیتی که معمولاً دارای رفتار متضاد هستند. نتایج به‌دست‌آمده از مقایسه خواص مکانیکی و الکتریکی نشان می‌دهد که هر دو آلیاژ طراحی‌شده در این مطالعه بر اساس تحقیقات انجام شده در محدوده مطلوبی از سختی و هدایت الکتریکی قرار دارند.

جدول ۲- بررسی تطبیقی سختی و هدایت الکتریکی در آلیاژهای Cu-Ni-Si-(Co-Zr) گزارش‌شده در مطالعات مختلف

آلیاژ	هدایت الکتریکی (IACS%)	سختی (Hv)	مرجع
Cu-1.5Ni-1Co-0.5Si	۳۹	۲۷۶	مقاله کنونی
Cu-1.5Ni-1Co-0.5Si-0.02Zr	۴۱	۲۵۹	مقاله کنونی
Cu-3.44Ni-0.86Si	۳۹	-	[۲۵]
Cu-1.82Ni-1.62Co-0.86Si	۴۵	-	[۲۵]
Cu-1.52Ni-1.28Co-0.78Si	۴۶	۳۲۰	[۲۴]
Cu-1.82 Ni-1.62 Co-0.86 Si	۴۴	-	[۲۷]
Cu-1.3Ni-0.3Si	۵۹	۱۵۲	[۲۹]
Cu-1.3Ni-0.6Si-1.0Co	۵۱	۲۲۰	[۲۹]
Cu-Ni-Si	۴۷	۱۸۹	[۱۷]
Cu-Ni-Si-Zr	۴۸	۱۶۸	[۱۷]
Cu-3.2Ni-0.71Si-0.05Zr	۳۷	۲۷۰	[۱۹]

#### ۴- مراجع

- [۱] H. Yan, H. Hu, L. Li, W. Huang, and C. Li, "Research Progress of Cu-Ni-Si Series Alloys for Lead Frames," *Coatings*, vol. 15, no. 1, 2025, doi: 10.3390/coatings15010091.
- [۲] Y. Shan *et al.*, "Influence of different rolling passes and deformation amounts on the microstructure evolution and strengthening mechanism of Cu-Ni-Si alloy," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 33, pp. 3205-3220, 2024, doi: 10.1016/j.jmrt.2024.10.035.



- [۳] J. Zhang, Z. Lu, L. Jia, H. Xie, X. Wei, and S. Tao, "Effect of multiple forging on the microstructure and properties of an as-cast Cu–Ni–Si alloy with high Ni and Si contents," *Materials Research Express*, vol. 8, no. 12, 2021, doi: 10.1088/2053-1591/ac4407.
- [۴] H. Yang *et al.*, "High strength and high conductivity Cu alloys: A review," *Science China Technological Sciences*, vol. 63, no. 12, pp. 2505-2517, 2020, doi: 10.1007/s11431-020-1633-8.
- [۵] Q. Mao, Y. Liu, and Y. Zhao, "A review on copper alloys with high strength and high electrical conductivity," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 990, p. 174456, 2024.
- [۶] Q. Lei, Z. Xiao, W. Hu, B. Derby, and Z. Li, "Phase transformation behaviors and properties of a high strength Cu–Ni–Si alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 697, pp. 37-47, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.05.001.
- [۷] Z. Xu *et al.*, "Effect of aging temperature on microstructure and properties of cold-rolled Cu–Ni–Si alloy," *Materials Today Communications*, vol. 40, 2024, doi: 10.1016/j.mtcomm.2024.109438.
- [۸] Y. H. Yang, S. Y. Li, Z. S. Cui, Z. Li, Y. P. Li, and Q. Lei, "Microstructure and properties of high-strength Cu–Ni–Si–(Ti) alloys," *Rare Metals*, vol. 40, no. 11, pp. 3251-3260, 2021, doi: 10.1007/s12598-020-01699-5.
- [۹] H. Kim *et al.*, "Microstructural characterization of cold-drawn Cu–Ni–Si alloy having high strength and high conductivity," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 832, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155059.
- [۱۰] M. Akkaş, A. Hakan, and Ş. Polat, "Effect of Ni:Si ratio on microstructure and properties of powder metallurgical Corson alloy," *Science of Sintering*, vol. 55, no. 4, pp. 425-436, 2023, doi: 10.2298/sos230329026a.
- [۱۱] S. Tao, Z. Lu, L. Jia, H. Xie, and J. Zhang, "Effect of Ni/Si mass ratio on microstructure and properties of Cu–Ni–Si alloy," *Materials Research Express*, vol. 7, no. 6, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab9a7d.
- [۱۲] J. Li, G. Huang, X. Mi, L. Peng, H. Xie, and Y. Kang, "Effect of Ni/Si Mass Ratio and Thermomechanical Treatment on the Microstructure and Properties of Cu–Ni–Si Alloys," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 13, Jun 27 2019, doi: 10.3390/ma12132076.
- [۱۳] J. Lei, X. Hui, T. Shiping, Z. Rong, and L. Zhenlin, "Microstructure and Selection of Grain Boundary Phase of Cu–Ni–Si Ternary Alloys," *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 44, no. 12, pp. ۳۰۵۰-۳۰۵۵, ۲۰۱۵, doi: 10.1016/s1875-5372(16)60049-8.
- [۱۴] X. Xiao, Z. Yi, T. Chen, R. Liu, and H. Wang, "Suppressing spinodal decomposition by adding Co into Cu–Ni–Si alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 660, pp. 178-183, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.11.103.
- [۱۵] X. Xiao, J. Huang, J. Chen, H. Xu, Z. Li, and J. Zhang, "Aging Behavior and Precipitation Analysis of Cu–Ni–Co–Si Alloy," *Crystals*, vol. 8, no. 11, 2018, doi: 10.3390/cryst8110435.
- [۱۶] S. Pan *et al.*, "Accelerated discovery of high-performance Cu–Ni–Co–Si alloys through machine learning," *Materials & Design*, vol. 209, 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2021.109929.
- [۱۷] W. Wang *et al.*, "Effects of Cr and Zr additions on microstructure and properties of Cu–Ni–Si alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 673, pp. 378-390, 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.07.021.
- [۱۸] W. Wang *et al.*, "Correlation between microstructures and mechanical properties of cryorolled CuNiSi alloys with Cr and Zr alloying," *Materials Characterization*, vol. 14, pp. 532-546, 2018, doi: 10.1016/j.matchar.2018.08.003.
- [۱۹] F. Liu *et al.*, "The effect of Zr element on the microstructure and properties of Cu–Ni–Si alloys," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 36, pp. 2747-2759, 2025, doi: 10.1016/j.jmrt.2025.03.215.
- [۲۰] Z. Zhao *et al.*, "Co effects on Cu–Ni–Si alloys microstructure and physical properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 797, pp. 1327-1337, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.135.
- [۲۱] X. P. Xiao, B. Q. Xiong, Q. S. Wang, G. L. Xie, L. J. Peng, and G. X. Huang, "Microstructure and properties of Cu–Ni–Si–Zr alloy after thermomechanical treatments," *Rare Metals*, vol. 32, no. 2, pp. 144-149, 2013, doi: 10.1007/s12598-013-0024-2.
- [۲۲] J. Huang *et al.*, "Microstructure and Properties of a Novel Cu–Ni–Co–Si–Mg Alloy with Super-high Strength and Conductivity," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 744, pp. 754-763, 2019, doi: 10.1016/j.msea.2018.12.075.
- [۲۳] Y. Takagawa, Y. Tsujiuchi, C. Watanabe, R. Monzen, and N. Tsuji, "Improvement in Mechanical Properties of a Cu–Ni–Si–Zr Alloy by Combining Both Accumulative Roll-Bonding and Cryo-Rolling with Aging," *Materials Transactions*, vol. 54, no. 1, pp. 1-8, 2013, doi: 10.2320/matertrans.M20.12207.



- [۲۴] H. Wei, Y. Chen, Z. Li, Q. Shan, W. Yu, and D. Tang, "Microstructure evolution and dislocation strengthening mechanism of Cu–Ni–Co–Si alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 826, 2021, doi: 10.1016/j.msea.2021.142023.
- [۲۵] F. Liu *et al.*, "Simultaneously enhanced hardness and electrical conductivity in a Cu–Ni–Si alloy by addition of Cobalt," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 862, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158667.
- [۲۶] J. Li, G. Huang, X. Mi, L. Peng, H. Xie, and Y. Kang, "Influence of the Ni/Co Mass Ratio on the Microstructure and Properties of Quaternary Cu–Ni–Co–Si Alloys," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 18, Sep 4 2019, doi: 10.3390/ma12182855.
- [۲۷] J. Li, G. Huang, X. Mi, L. Peng, H. Xie, and Y. Kang, "Relationship between the microstructure and properties of a peak aged Cu–Ni–Co–Si alloy," *Materials Science and Technology*, vol. 35, no. 5, pp. 606-614, 2019, doi: 10.1080/02670836.2019.1576374.
- [۲۸] W. Liao, X. Liu, Y. Yang, S. Wang, and M. Du, "Effect of cold rolling reduction rate on mechanical properties and electrical conductivity of Cu–Ni–Si alloy prepared by temperature controlled mold continuous casting," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 763, 2019, doi: 10.1016/j.msea.2019.138068.
- [۲۹] H. M. Nam, H. Lee, H. Kim, J. G. Lee, and J. Kim, "Precipitation strengthening of Cu–Ni–Si-based alloys: Experimental and computational insights," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 27, pp. 5372-5379, 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.11.019.



## بازیافت فلز کادمیوم از محلول لیچینگ باتری‌های مستعمل نیکل-کادمیوم با استفاده از روش الکترووینینگ

مونا ابراهیمی<sup>۱</sup>، میلاد رضائی<sup>۲</sup>

۱- دانشجو، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

..Mona.Ebrahimi.ca@gmail.com

### چکیده

بازیابی فلز کادمیوم از طریق فرایند رسوب‌دهی الکتریکی یک روش مرسوم می‌باشد. با این هدف در پژوهش حاضر رسوب‌دهی الکتریکی کادمیوم در شرایط مختلف برای یافتن شرایط بهینه رسوب کادمیوم از منظر مورفولوژی برای بازیابی آن انجام شد. رسوب‌دهی الکتریکی از محلول لیچینگ سولفوریک اسیدی در شرایط چگالی جریان ثابت  $10 \text{ mA/cm}^2$  انجام شد. برای این کار تاثیر متغیرهای pH محلول و افزودنی‌هایی در مقادیر مختلف مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر pH الکتروولیت در مقادیر ۰ و ۱ و تاثیر افزودنی‌های SLS، Magnafloc و CTAB بر بازده جریان فرایند و کیفیت رسوب کادمیوم به دست آمده بررسی شد. افزودنی‌های SLS در مقادیر  $10 \text{ mg/L}$ ،  $100$ ،  $1000$  و  $10000$  و افزودنی Magnafloc در مقادیر  $10$ ،  $100$ ،  $1000$  و  $50000$  و افزودنی CTAB در مقدار  $1000 \text{ mg/L}$  مورد استفاده قرار گرفتند. رسوب‌دهی الکتریکی در حضور تکی و ترکیبی این افزودنی‌ها انجام شد. با بررسی رسوب کادمیوم به دست آمده مشاهده شد حضور ترکیبی افزودنی‌های SLS و Magnafloc از تشکیل ساختارهای دندریتی جلوگیری می‌کند اما سطح رسوب به دست آمده ناهموار است. حضور افزودنی SLS به تنهایی عمدتاً از تشکیل ساختارهای دندریتی جلوگیری می‌نماید. همچنین مشاهده شد افزودنی Magnafloc در غلظت‌های کم از ایجاد ساختارهای دندریتی جلوگیری نمی‌کند. حضور افزودنی CTAB باعث تشکیل رسوبی تیره، مات و ناهموار شد. بنابراین حضور افزودنی SLS در غلظت  $100 \text{ mg/L}$  و  $1000 \text{ mg/L}$  بهترین عملکرد را در بهبود ساختار رسوب کادمیوم از خود نشان داد. طبق آنالیز شیمیایی ICP-OES رسوب کادمیوم الکتروولیت شامل  $100 \text{ mg/L}$  SLS، رسوب کادمیوم به دست آمده دارای  $99.77$  درصد فلز کادمیوم و  $0.08$  درصد فلز نیکل بود. همچنین درصد خلوص کبات برابر صفر بود.

کلیدواژه‌ها: بازیافت، رسوب‌دهی الکتریکی، باتری، دندریت

### ۱- مقدمه

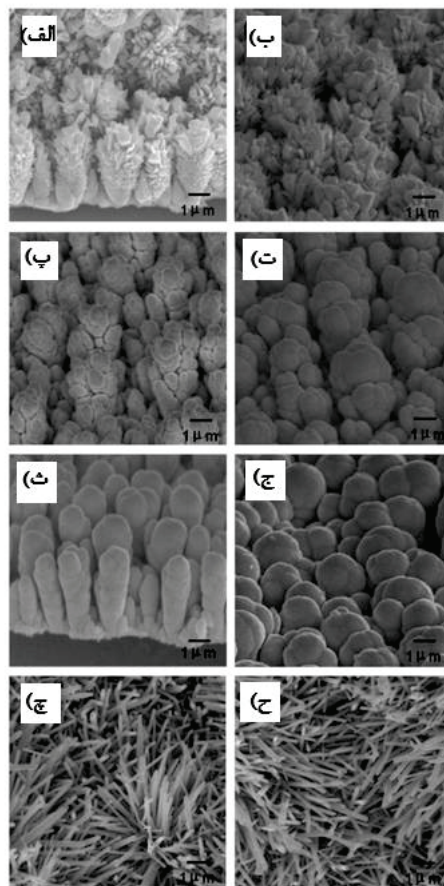
در طول ۴۰ سال گذشته، کاربرد اصلی کادمیوم از استفاده در پوشش‌ها به کاربردهای گسترده‌ی دیگری تغییر پیدا کرده است. با این حال، به دلیل سمیت بالای کادمیوم، جوامع اجتماعی و محیط زیستی در بسیاری از کشورها برای کاهش یا حتی حذف استفاده از آن فشار آورده‌اند [1]. اگرچه مصرف کادمیوم در زندگی روزمره به تدریج کاهش می‌یابد، کاربردهای جدیدی نظیر فیلم‌های فوتوولتائیک نازک از CdTe و CdSe برای تولید انرژی خورشیدی، باتری‌های قابل شارژ نیکل-کادمیوم (Ni-Cd) و باتری‌های ذخیره‌سازی نقره-کادمیوم،



پوشش‌های محافظ در برابر خوردگی در کشتی‌ها یا کاربردهای هوافضا، سنتز ترکیبات کالکوژنید، تولید ترکیبات بین‌فلزی نیمه‌رسانا، میله‌های کنترل در نیروگاه‌های هسته‌ای، و به عنوان رنگ‌دانه در پلاستیک‌ها یا تثبیت‌کننده‌ها در پلی‌وینیل کلرید برای حفاظت در برابر حملات شیمیایی، نور خورشید یا تخریب حرارتی پیدا کرده است [2,3].

این وضعیت منجر به افزایش تمرکز بر تولید کادمیوم از منابع ثانویه شده است و بازیافت باتری‌های مصرف شده به صنعتی جوان و در حال رشد تبدیل شده است. بازیافت باتری‌های Ni-Cd نه تنها به دلایل زیست‌محیطی بلکه به دلایل اقتصادی نیز ضروری است. بازیافت باتری‌های Ni-Cd منبعی غنی از فلزات را فراهم می‌کند، زیرا عرضه سالانه باتری‌های مستعمل معادل هزاران تن کادمیوم و نیکل است (باتری‌های Ni-Cd شامل ۱۵-۱۲ درصد کادمیوم و ۲۰-۱۵ درصد نیکل هستند [4,5]). در حال حاضر، بازیابی صنعتی باتری‌های مصرف‌شده Ni-Cd عمدتاً به روش‌های پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی انجام می‌شود. روش‌های هیدرومتالورژی عمدتاً بر اساس استخراج حلالی و سپس رسوب‌دهی الکتریکی است [6].

در فرآیند رسوب‌دهی الکتریکی کادمیوم، یکی از مشکلات عمده، تشکیل ساختارهای دندریتی (شاخه‌مانند) در طی رسوب‌گذاری الکتروشیمیایی است. این ساختارهای دندریتی زمانی به وجود می‌آیند که کادمیوم به طور غیریکنواخت روی کاتد رسوب می‌کند، که معمولاً ناشی از توزیع نابرابر چگالی جریان در سطح کاتد است [7,8]. رشد دندریت‌ها می‌تواند منجر به کاهش بازده فرآیند، کاهش کیفیت محصول نهایی و حتی خرابی تجهیزات به دلیل اتصال کوتاه بین کاتد و آند شود. این مشکل معمولاً در جریان‌های بالا یا شرایطی که کنترل دقیق پارامترهای الکتروشیمیایی مانند چگالی جریان و ترکیب الکترولیت انجام نمی‌شود، تشدید می‌شود [9, 10, 11]. لی و همکاران [12] اثر غلظت افزودنی CTAB را بر رسوب‌دهی الکتریکی کادمیوم تلورید (CdTe) بررسی کردند. نتایج نشان داد که در غلظت ۰٫۰۲ مولار CTAB، طبق شکل ۱-۱ (قسمت الف تا ج)، ساختارهای میله‌ای CdTe با آرایش متراکم و عمودی به صورت گل کلم و با ضخامت تقریباً ۲ میکرومتر روی کاتد رسوب کردند. با افزایش غلظت CTAB به ۰٫۰۵ مولار، طبق شکل ۱-۱ (قسمت ح) و ج، مورفولوژی رسوب تغییر یافته و شامل تعداد زیادی نانو ساختار سوزنی شکل با طول ۲-۳ میکرومتر و قطر حدود ۳۰ نانومتر شد، به طوری که انتهای تمامی نانوسوزن‌ها مخروطی شکل بود. بنابراین، افزایش غلظت CTAB از ۰٫۰۲ به ۰٫۰۵ مولار باعث تبدیل مورفولوژی رسوب از ساختار گل کلم مانند به نانوسوزن‌های متراکم می‌شود.



شکل ۱-۱. تصاویر میکروسکوپی SEM از رسوب CdTe الکترولیت حاوی ۰٫۰۲ مولار CTAB (الف-ج) و ۰٫۰۵ مولار CTAB (ج، ح) که در دمای اتاق به مدت ۱ ساعت بازبایی شده‌اند [12].

هدف این پژوهش بررسی اثر pH و افزودنی‌های الکترولیت در فرایند رسوب‌دهی الکتریکی کادمیوم بر جلوگیری از تشکیل دندریتها در شرایط چگالی جریان ثابت ( $10 \text{ mA/cm}^2$ ) و دما ثابت ( $25^\circ\text{C}$ ) به منظور بررسی ویژگی‌های ظاهری رسوب کادمیوم به دست آمده است.

## ۲- روش پژوهش

### ۲-۱- مواد شیمیایی

در این پژوهش از محلول لیچینگ اسیدی سولفوریک اسید باتری نیکل-کادمیوم پاکتی به عنوان محلول پایه استفاده شد که آنالیز شیمیایی ترکیبات ماده فعال باتری در جدول ۱-۲ و غلظت ترکیبات موجود در محلول لیچینگ استفاده شده در جدول ۲-۲ آمده است که آنالیز هر دو ترکیب توسط آنالیز ICP-OES توسط دستگاه VISTA-PRO مشخص شده است. از ورق آلومینیوم خالص تجاری به عنوان



کاتد و ورق سرب خالص تجاری به عنوان آند استفاده شد. از اسید سولفوریک ۹۵ درصد به منظور تغییر pH محلول و از فلوکولانت<sup>۱</sup> بر پایه پلی‌اکریل‌آمید<sup>۲</sup> با نام تجاری Magnafloc، سورفکتانت سدیم لوریل سولفات (SLS<sup>۳</sup>) و سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB<sup>۴</sup>) به عنوان افزودنی‌های محلول استفاده شد. از سدیم هیدروکسید (NaOH) برای قلیاشویی آند استفاده شد. لازم به ذکر است که تمامی مواد استفاده شده از گرید آزمایشگاهی بوده است.

---

<sup>1</sup> Flocculant

<sup>2</sup> Polyacrylamide

<sup>3</sup> Sodium Lauryl Sulfate

<sup>4</sup> Cetyltrimethylammonium Bromide

جدول ۱-۲ آنالیز شیمیایی ICP-OES یک ترکیب اولیه از ماده فعال باتری نیکل-کادمیوم پاکتی

نام عنصر	درصد وزنی
نیکل	۳۳٫۴۸
کادمیوم	۲۵٫۸۳
پتاسیم	۶٫۳۶
کبالت	۱٫۳۹
آهن	۰٫۶۰
منگنز	۰٫۱۵
مس	۰٫۰۳
روی	۰٫۰۴
آلومینیوم	۰٫۰۳
کربن، اکسیژن و هیدروژن و ...	الباقی

جدول ۲-۲ مشخصات غلظت یون‌های تشکیل‌دهنده محلول لیچینگ باتری نیکل-کادمیوم حاصل از آنالیز ICP-OES

غلظت یون کادمیوم (ppm)	غلظت یون نیکل (ppm)	غلظت یون کبالت (ppm)
۵۹۱۲۰	۵۸۹۶۰	۱۶۷۰

۲-۲- آماده‌سازی محلول رسوب‌دهی الکتریکی کادمیوم

۲-۲-۱- فرآیند انحلال شیمیایی (لیچ)

شرایط به کار گرفته شده برای لیچ باتری نیکل-کادمیوم به شرح زیر است:

- نسبت جامد به مایع، ۱ به ۵ به عنوان مثال ۲۰۰ گرم ماده فعال در ۱ لیتر محلول لیچانت (آب و اسید سولفوریک)
- غلظت اسید ۱۰٪ حجمی، به عنوان مثال ۰٫۱ لیتر اسید سولفوریک در ۰٫۹ لیتر آب مقطر (یک مرتبه تقطیر یا یون زدائی شده) که حجم کل لیچانت معادل ۱ لیتر باشد.
- دمای کاری بالاتر از ۲۵ °C و زمان فرآیند حداقل ۳ ساعت از زمانی که دما به ۸۰ °C برسد.
- راندمان بازیابی نیکل و کادمیوم در این بخش حدود ۹۹٫۶ درصد برای نیکل و ۹۹٫۹۶ درصد برای کادمیوم به دست آمد. لازم به ذکر است که برای محاسبه راندمان از آنالیز کیک پسماند لیچ استفاده شد که نتایجی دقیق و با خطای کمتر به دنبال دارد.

برای کاتد ورق آلومینیوم خالص تجاری توسط قیچی آهن‌بر در اندازه‌های متفاوت بریده شد؛ اندازه سطح موثر کاتد استفاده در آزمایش‌های مختلف در جدول ۳-۳ آمده است. به منظور افزایش زبری سطح و افزایش چسبندگی رسوب کاتدی کادمیوم، ورق‌های بریده شده توسط سنباده ۱۲۰ سابیده شدند. سپس ورق‌های آلومینیومی به مدت ۲۰ ثانیه در محلول ۲ درصد وزنی سدیم هیدروکسید قرار گرفتند. این فرایند طبق واکنش (۲-۱) به منظور از بین بردن اکسیدهای سطحی (فعال شدن سطح آلومینیوم) و آلودگی‌های سطحی ورق‌ها و افزایش زبری برای بهبود چسبندگی رسوب انجام شد. بلافاصله بعد از بیرون آوردن ورق‌ها از محلول سدیم هیدروکسید، با آب مقطر شسته شدند و سپس با جریان هوای گرم خشک شدند. سپس توسط چسب PVC<sup>۵</sup> نواحی غیر از سطح فعال کاتد مورد نظر پوشانده شد. تصویر کاتد آلومینیومی آماده شده برای انجام فرایند رسوب‌دهی الکتریکی در شکل ۲-۱ آورده شده است.



برای آند ورق سرب خالص تجاری ۹۹٫۹۸۵ توسط قیچی آهن‌بر در اندازه‌های متفاوت بریده شد. سپس به منظور زدودن آلودگی‌ها برس زده شد.



شکل ۲-۱. تصویر کاتد آلومینیومی آماده شده برای رسوب‌دهی الکتریکی.

<sup>5</sup> Polyvinyl Chloride



با توجه به مطالعات صورت گرفته، برای رسوب‌دهی الکتریکی کادمیوم ۱۷ آزمایش با شرایط متفاوت طراحی و انجام شد. متغیرهای مدنظر برای طراحی این ۱۷ آزمایش pH الکترولیت و ترکیبات افزودنی‌های مختلف بود. تمامی آزمایش‌ها در شرایط دما ثابت (دمای محیط  $\approx 25^{\circ}\text{C}$ ) و جریان الکتریکی ثابت  $10 \text{ mA/cm}^2$  انجام شدند. در جدول ۳-۲ شرایط محیطی و اندازه سطح فعال آند و در جدول ۳-۴ ترکیب شیمیایی الکترولیت و اندازه سطح فعال کاتد در رسوب‌دهی الکتریکی کادمیوم آورده شده است.

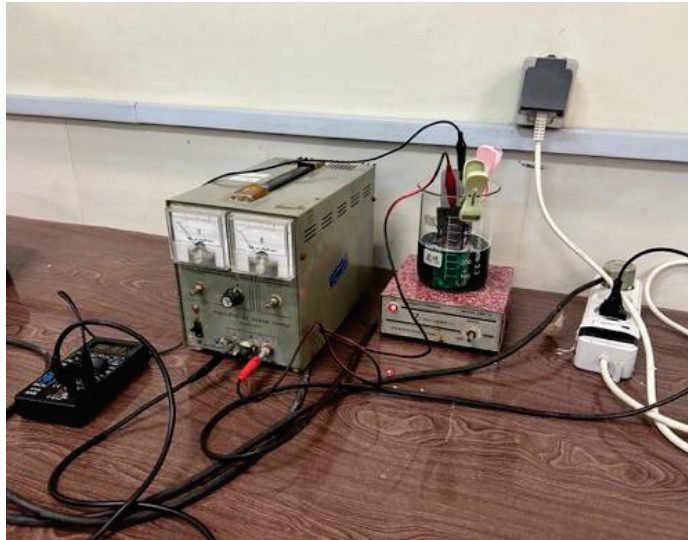
جدول ۳-۲ شرایط محیطی رسوب‌دهی الکتریکی کادمیوم

سری C		سری B		سری A	
شرایط محیطی		شرایط محیطی		شرایط محیطی	
$10 \text{ mA/cm}^2$	چگالی جریان	$10 \text{ mA/cm}^2$	چگالی جریان	$10 \text{ mA/cm}^2$	چگالی جریان
$25^{\circ}\text{C}$	دما	$25^{\circ}\text{C}$	دما	$25^{\circ}\text{C}$	دما
۴۰۰ RPM	سرعت همزن	۴۰۰ RPM	سرعت همزن	۴۰۰ RPM	سرعت همزن
$500 \text{ cm}^3$	حجم محلول	$250 \text{ cm}^3$	حجم محلول	$100 \text{ cm}^3$	حجم محلول
۳۶۰۰ min	زمان	۱۲۰۰ min	زمان	۱۸۰ min	زمان
$(8 \times 5) \times 2 \text{ cm}^2$	اندازه سطح فعال آند	$(6 \times 5) \times 2 \text{ cm}^2$	اندازه سطح فعال آند	$(6 \times 3) \times 2 \text{ cm}^2$	اندازه سطح فعال آند

جدول ۴-۲ ترکیب شیمیایی محلول‌ها و اندازه الکترودها در رسوب‌دهی الکتریکی کادمیوم

نام گذاری	نوع آزمایش (متغیر pH یا نوع افزودنی)	pH	نوع افزودنی	غلظت افزودنی (mg/L)	اندازه سطح موثر	جریان الکتریکی I (mA)
					کاتد A (cm × cm)	
A1	pH	۰	-	-	۲٫۵ × ۱٫۴	۳۵
A2	pH	۱	-	-	۲٫۵ × ۲	۵۰
A3	افزودنی	۱	SLS	۱۰	۲٫۶ × ۱٫۳	۳۴
A4	افزودنی	۱	SLS	۱۰۰	۲٫۵ × ۱٫۴	۳۵
A5	افزودنی	۱	SLS	۱۰۰۰	۲٫۵ × ۱٫۴	۳۵
A6	افزودنی	۱	SLS	۱۰۰۰۰	۲٫۶ × ۱٫۵	۳۹
A7	افزودنی	۱	Magnafloc	۱۰	۲٫۵ × ۲	۵۰
A8	افزودنی	۱	Magnafloc	۱۰۰	۲٫۵ × ۲	۵۰
A9	افزودنی	۱	SLS	۱۰۰۰	۲٫۵ × ۱٫۳	۳۳
			Magnafloc	۱۰		
A10	افزودنی	۱	SLS	۱۰۰۰	۲٫۶ × ۲	۵۲
			Magnafloc	۱۰۰		
A11	افزودنی	۱	SLS	۱۰۰۰	۲٫۵ × ۱٫۵	۳۸
			Magnafloc	۱۰۰۰		
A12	افزودنی	۱	SLS	۱۰۰۰۰	۲٫۳ × ۲	۴۶
			Magnafloc	۵۰۰۰۰		
A13	افزودنی	۱	SLS	۱۰۰۰۰۰	۲٫۳ × ۲	۴۶
			Magnafloc	۵۰۰۰۰		
A14	افزودنی	۱	SLS	۱۰۰۰۰	۲٫۵ × ۲٫۳	۵۲
			Magnafloc	۵۰۰۰۰		
A15	افزودنی	۱	CTAB	۱۰۰۰۰	۲٫۵ × ۲	۵۰
			Magnafloc	۵۰۰۰۰		
B1	pH	۱	-	-	۴٫۵ × ۴	۱۸۰
C1	pH	۱	-	-	۸ × ۶	۴۸۰

در شکل ۲-۲ تصویر مدار الکتریکی بسته شده برای رسوب‌دهی الکتریکی کادمیوم آورده شده است.



شکل ۲-۳. مدار الکتریکی بسته شده برای رسوبدهی الکتریکی کادمیوم.

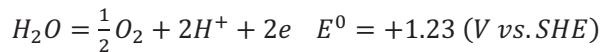
### ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- بررسی واکنش‌های رخ داده در فرایند رسوبدهی الکتریکی کادمیوم

در فرایند رسوبدهی الکتریکی کادمیوم دو واکنش کاتدی رخ می‌دهد. یک واکنش از نوع واکنش کاتدی رسوب یون ( $MD^c$ ) است که واکنش اصلی در این فرایند است و طبق واکنش (۳-۱) واکنش رسوب یون کادمیوم است. واکنش دوم، واکنش کاتدی HER است که واکنش جانبی و نامطلوبی است که همراه با واکنش رسوب یون کادمیوم رخ می‌دهد و موجب کاهش بازده جریان کاتدی می‌شود. با توجه به اینکه محلول پایه اسیدی می‌باشد، واکنش HER در محیط اسیدی به صورت واکنش (۳-۲) رخ می‌دهد.



واکنش آندی به صورت واکنش (۳-۳) است.



واکنش (۳-۳):

افزودنی CTAB که یک افزودنی آلی و سورفکتانت کاتیونی است با یون‌های موجود در محلول واکنش شیمیایی نمی‌دهد و باعث ایجاد تأثیرات فیزیکی می‌شود. این افزودنی بر جوانه‌های اولیه کادمیوم رسوب‌شده روی کاتد جذب شده و به منظور کنترل رشد کریستال‌ها و بهبود مورفولوژی رسوب افزوده می‌شود [13].

همچنین افزودنی SLS که به منظور کنترل مورفولوژی رسوب و بهبود سطح آن به محلول افزوده شده است نیز با یون‌های موجود در محلول واکنش نمی‌دهد [14,15].

### ۳-۲- مقایسه خواص ظاهری رسوب کاندی کادمیوم

در شکل ۳-۱ تصاویر گرفته شده از رسوب کادمیوم بر کاتد آزمایش‌های سری A پس از فرایند رسوب‌دهی الکتریکی آورده شده است.

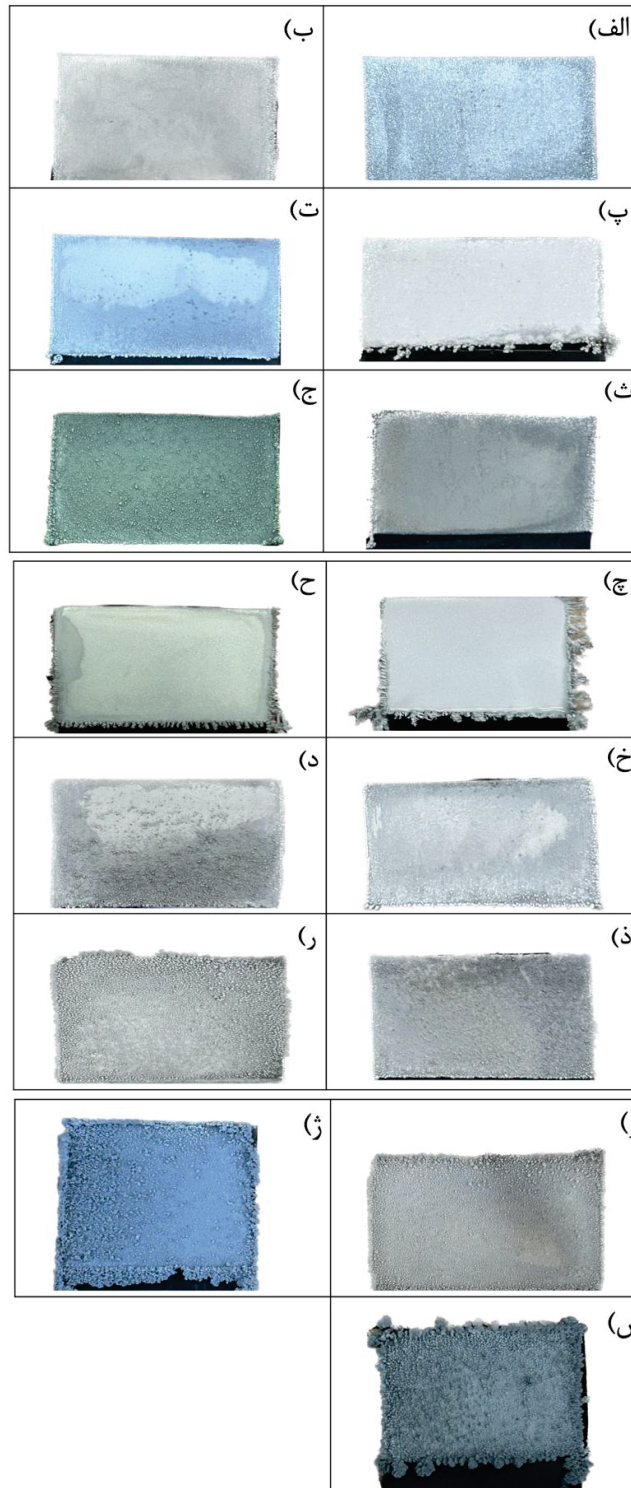
مطابق شکل (۳-۱ قسمت الف) و (ب) مشاهده می‌شود که در محلول‌های فاقد افزودنی A1 و A2 ساختار دندریتی بر سطح رسوب مشاهده نمی‌شود و رسوبی با جلای فلزی و براق به دست آمده است. اگرچه سطح رسوب حاصل از الکترولیت A2 مطابق شکل (۳-۱ قسمت ب) دارای ساختارهای دندریتی نمی‌باشد اما سطح رسوب حاصل از محلول‌های B1 و C1 (شکل ۳-۴ و ۳-۵) که دارای مشخصات شیمیایی و فیزیکی یکسان نسبت به محلول A2 هستند، دارای ساختارهای دندریتی است که نشان می‌دهد محلول فاقد افزودنی مستعد تشکیل ساختارهای دندریتی است. همچنین مقایسه این دو شکل نشان می‌دهد تغییر pH محلول از ۰ به ۱ باعث تغییرات قابل توجهی بر شکل ظاهری رسوب نمی‌شود.

شکل (۳-۱ قسمت پ)، (ت)، (ث) و (ج) اثر حضور افزودنی SLS در محلول را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در غلظت mg/L SLS ۱۰ مطابق شکل (۳-۱ قسمت ب) ساختارهای دندریتی در حاشیه‌های رسوب تشکیل شده است. با افزایش غلظت SLS مطابق شکل (۳-۱ قسمت ت) و (ث) در غلظت‌های SL mg/L ۱۰۰ و SLS mg/L ۱۰۰۰ ساختارهای دندریتی در حاشیه رسوب بسیار کم و رسوب دارای جلای فلزی است. اما با افزایش غلظت این افزودنی در مقدار SLS mg/L ۱۰۰۰۰ ناهمواری‌هایی بر روی آن مشاهده می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت افزودنی SLS سطح رسوب جلای فلزی خود را از دست داده، تیره و مات شده است. با حضور افزودنی SLS رسوب به راحتی و به شکل ورقه‌ای مطابق شکل ۳-۲ از کاتد جدا شد.

مشاهده می‌شود که در حاشیه‌های رسوب کادمیوم حاصل از محلول‌های سری A7 و A8 در شکل (۳-۱ قسمت ج) و (ح) ساختارهای دندریتی بوجود آمده است؛ بنابراین حضور افزودنی Magnafloc به تنهایی و در غلظت‌های پایین (۱۰-۱۰۰۰ mg/L) از تشکیل ساختارهای دندریتی جلوگیری نمی‌کند. همچنین رسوب حاصل از هر دو سری محلول‌های A7 و A8 چسبندگی زیادی به کاتد آلومینیومی داشته و مطابق شکل ۳-۴ به سختی و به شکل پودر از آن جدا شدند؛ اما رسوب به دست آمده سطحی براق داشت. طبق شکل (۳-۱ قسمت خ)، (د)، (ذ)، (ر) و (ز) که مربوط به رسوبات کادمیوم محلول‌های دارای افزودنی Magnafloc به همراه افزودنی SLS

ساختارهای دندریتی نیست  
 سطح دیده می‌شود و براقیت و  
 طوری که بیشترین ناهمواری  
 مربوط به محلول A13 است  
 SLS و Magnafloc  
 ۵۰۰۰۰ و ۱۰۰۰۰۰ mg/L،  
 سطح براق رسوب مربوط به  
 کمترین غلظت Magnafloc  
 برابر ۱۰ mg/L و ۱۰ mg/L  
 محلول‌های دارای افزودنی  
 افزودنی SLS با افزایش  
 براقیت سطح کاهش یافته و  
 افزایش می‌یابد.

قسمت ژ) و س) مشاهده  
 سورفکتانت CTAB در  
 کاملا ناهموار، تیره و مات به  
 سطح رسوب حاصل از محلول  
 قسمت ژ) نسبت به محلول  
 قسمت س) دارای  
 است که می‌تواند به دلیل  
 ترکیبات این محلول باشد.  
 سطح و حاشیه‌های رسوب



است، رسوب دارای  
 اما ناهمواری‌هایی بر روی  
 جلای فلزی کم است به  
 و سطح مات رسوب  
 که دارای بیشترین غلظت  
 به‌ترتیب برابر mg/L  
 و کمترین ناهمواری و  
 محلول A9 که دارای  
 و SLS به ترتیب  
 ۱۰۰۰ است. بنابراین در  
 Magnafloc به همراه  
 غلظت این دو افزودنی  
 ناهمواری‌های سطح  
 در شکل ۳-۱  
 می‌شود که با افزودن  
 محلول، رسوب کادمیوم  
 دست آمده است. اما  
 A14 مطابق شکل ۳-۱  
 A15 مطابق شکل ۳-۱  
 ناهمواری‌های کمتری  
 حضور افزودنی SLS در  
 ساختار دندریتی در  
 مشاهده نشد.



شکل ۱-۳. تصویر رسوب کادمیوم در فرایند رسوب‌دهی الکتریکی آزمایش‌های سری A. الف) A<sub>1</sub> (ب) A<sub>2</sub> (پ) A<sub>3</sub> (ت) A<sub>4</sub> (ث) A<sub>5</sub> (ج) A<sub>6</sub> (چ)  
A<sub>7</sub> (ح) A<sub>8</sub> (خ) A<sub>9</sub> (د) A<sub>10</sub> (ذ) A<sub>11</sub> (ر) A<sub>12</sub> (ز) A<sub>13</sub> (ژ) A<sub>14</sub> (س) و A<sub>15</sub>.

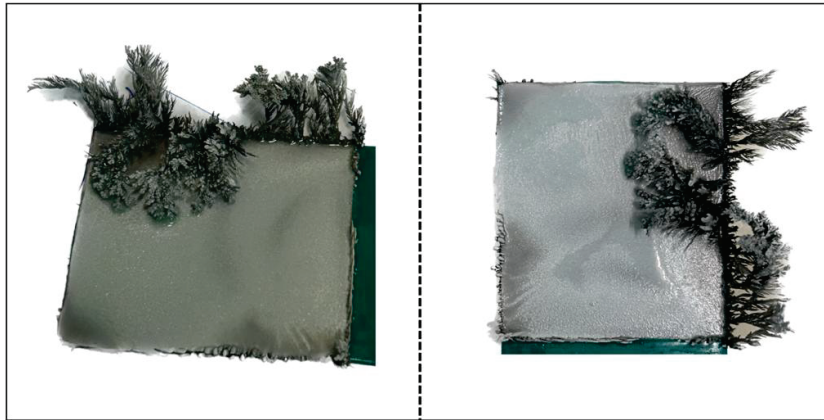


شکل ۲-۳. تصویر جدا شدن رسوب کادمیوم به صورت ورقه‌ای از کاتد.



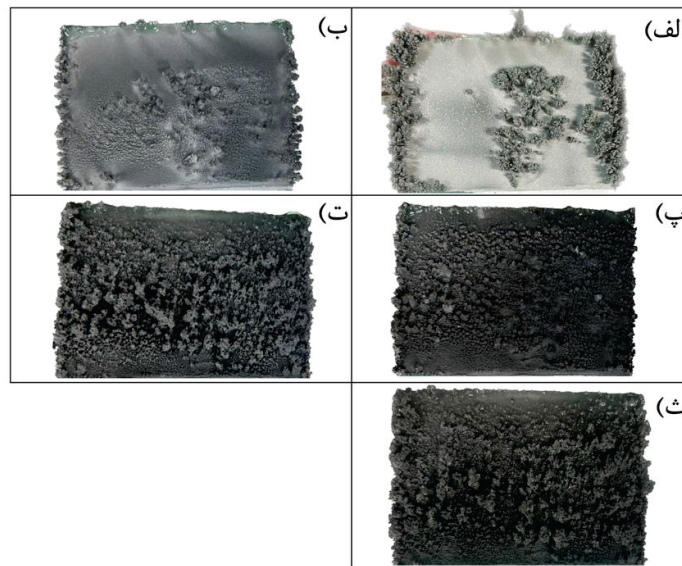
شکل ۳-۳. تصویر رسوب کادمیوم با چسبندگی بالا به کاتد.

در شکل ۳-۴ تصویر رسوب کادمیوم بر کاتد آزمایش سری B پس از فرایند رسوب‌دهی الکتریکی آورده شده است. مشاهده می‌شود در محلول فاقد افزودنی با طولانی شدن مدت زمان رسوب‌دهی الکتریکی کادمیوم ساختارهای دندریتی در حاشیه‌های رسوب کادمیوم تشکیل می‌شود. اما رسوب به دست آمده دارای سطح براق و هموار است.



شکل ۴-۳. تصویر رسوب کادمیوم در فرایند رسوب‌دهی الکتریکی سری B.

در شکل ۵-۳ تصویر رسوب کادمیوم بر کاتد آزمایش سری C در مقطع‌های زمانی ۱۲ ساعت طی فرایند رسوب‌دهی الکتریکی آورده شده است. مطابق شکل با گذر زمان رسوب به دست آمده جلای فلزی خود را از دست داده و تیره‌تر می‌شود که این موضوع به دلیل افزایش زبری سطح رسوب است.



شکل ۵-۳. تصویر رسوب کادمیوم در فرایند رسوب‌دهی الکتریکی آزمایش سری C (الف) پس از ۱۲ ساعت رسوب‌دهی الکتریکی، (ب) پس از ۲۴ ساعت رسوب‌دهی الکتریکی، (پ) پس از ۳۶ ساعت رسوب‌دهی الکتریکی، (ت) پس از ۴۸ ساعت رسوب‌دهی الکتریکی و (ث) پس از ۶۰ ساعت رسوب‌دهی الکتریکی.

## ۳-۳- نتایج آنالیز شیمیایی رسوب بهینه از نظر خواص ظاهری

باتوجه به مشاهدات ظاهری رسوب کادمیوم به دست آمده طی ۱۳ آزمایش با الکترولیت‌های شامل ترکیبات افزودنی مختلف، رسوب آزمایش‌های A4 و A5 که به ترتیب شامل ۱۰۰ mg/L و ۱۰۰۰ mg/L افزودنی SLS بودند از نظر ظاهری دارای ساختارهای دندریتی کم و جلای فلزی بودند و قابلیت جدا شدن ورقه‌ای داشتند. در جدول ۳-۱ نتایج آنالیز ICP-OES توسط دستگاه VISTA-PRO رسوب کادمیوم به دست آمده از آزمایش A4 آمده است. طبق این نتایج رسوب کادمیوم به دست آمده در این آزمایش دارای خلوص ۹۹٫۷۷ درصد است. همچنین طی این آزمایش ۰٫۰۸ درصد ناخالصی نیکل در رسوب کادمیوم به دست آمده موجود است. نتایج آنالیز نشان می‌دهد طی این آزمایش درصد خلوص کبالت موجود در رسوب صفر است.

جدول ۳-۱ آنالیز شیمیایی ICP-OES فلز کادمیوم به دست آمده از رسوب‌دهی الکترولیتی آزمایش A4

فلز	کادمیوم	نیکل	سرب	منیزیم	کلسیم	آهن	کبالت	سدیم
درصد	۹۹٫۷۷	۰٫۰۸	۰٫۰۷	۰٫۰۲	۰٫۰۱	-	-	۰٫۰۵

## ۳-۴- نتیجه‌گیری

- مطابق مشاهدات ظاهری رسوب کادمیوم تغییر pH محلول از ۰ به ۱ باعث تغییرات قابل توجهی بر شکل ظاهری رسوب کادمیوم نمی‌شود.
- محلول فاقد افزودنی با گذشت زمان رسوب‌دهی الکترولیتی، مستعد تشکیل ساختارهای دندریتی بر سطح رسوب کادمیوم است.
- افزودنی SLS از پودری شدن رسوب جلوگیری کرده و باعث جدا شدن رسوب کادمیوم به حالت ورقه‌ای از کاتد می‌شود.
- با حضور افزودنی SLS در غلظت‌های ۱۰۰ mg/L و ۱۰۰۰ mg/L ساختارهای دندریتی در حاشیه رسوب بسیار کم تشکیل شده و رسوب دارای جلای فلزی است و به راحتی از سطح کاتد جدا می‌شود.
- خلوص رسوب کادمیوم به دست آمده در فرایند رسوب‌دهی الکترولیتی آن در شرایط حضور افزودنی SLS در غلظت mg/L ۱۰۰، ۹۹٫۷۷ درصد است و طی این آزمایش درصد ناخالصی رسوب یون‌های نیکل بر کاتد ۰٫۰۸ درصد است.
- با افزایش غلظت افزودنی SLS از ۱۰۰۰ mg/L به ۱۰۰۰۰۰ mg/L ناهمواری‌هایی بر سطح رسوب کادمیوم ایجاد می‌شود.
- افزودنی Magnafloc در غلظت‌های پایین (۱۰۰-۱۰۰۰ mg/L) از تشکیل ساختارهای دندریتی بر رسوب جلوگیری نمی‌کند.
- حضور افزودنی Magnafloc به تنهایی در محلول سبب چسبندگی زیاد رسوب به کاتد می‌شود.
- ترکیب افزودنی‌های SLS و Magnafloc از تشکیل ساختارهای دندریتی بر سطح رسوب کادمیوم جلوگیری می‌نماید اما ناهمواری‌هایی نیز بر آن ایجاد می‌کند



- با افزایش غلظت افزودنی‌های SLS و Magnafloc در الکترولیت شامل هر دو این افزودنی‌ها، جلای فلزی رسوب کمتر شده و تیره می‌شود.
- افزودنی CTAB سبب تشکیل رسوبی بسیار ناهموار، تیره و مات می‌شود.

#### ۴- مراجع

- 1- M. Nicol, N. Welham, and G. Senanayake, "Electrowinning and electrorefining of metals," *Hydrometallurgy*, pp. 271–393, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-323-99214-5.00009-7.
- 2- A. Fathima, J. Y. B. Tang, A. Giannis, I. M. S. K. Ilankoon, and M. N. Chong, "Catalysing electrowinning of copper from E-waste: A critical review," *Chemosphere*, vol. 298, p. 134340, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134340.
- 3- Z. Liu, X. Guo, Z. Xu, and Q. Tian, "Recent advancements in aqueous electrowinning for metal recovery: A comprehensive review," Sep. 15, 2024, Pergamon. doi: 10.1016/j.mineng.2024.108897.
- 4- M. I. Jeffrey, W. L. Choo, and P. L. Breuer, "The effect of additives and impurities on the cobalt electrowinning process," *Miner. Eng.*, vol. 13, no. 12, pp. 1231–1241, Oct. 2000, doi: 10.1016/S0892-6875(00)00107-2.
- 5- Z. Xia, X. Zhang, X. Huang, S. Yang, Y. Chen, and L. Ye, "Hydrometallurgical stepwise recovery of copper and zinc from smelting slag of waste brass in ammonium chloride solution," *Hydrometallurgy*, vol. 197, p. 105475, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.HYDROMET.2020.105475.
- 6- J. St-Pierre and D. L. Piron, "Electrowinning of zinc from alkaline solutions at high current densities," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 20, no. 1, pp. 163–165, 1990, doi: 10.1007/BF01012487.E. Rudnik and M. Nikiel, "Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni-Cd batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 89, no. 1–2, pp. 61–71, 2007, doi: 10.1016/j.hydromet.2007.05.006.
- 7- M. Bartolozzi, G. Braccini, S. Bonvini, and P. F. Marconi, "Hydrometallurgical recovery process for nickel-cadmium spent batteries," *J. Power Sources*, vol. 55, no. 2, pp. 247–250, Jun. 1995, doi: 10.1016/0378-7753(95)02180-O.
- 8- Z. Youcai and R. Stanforth, "Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium," *J. Hazard. Mater.*, vol. 80, no. 1–3, pp. 223–240, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0304-3894(00)00305-8.
- 9- Z. Liu, Q. Tian, X. Guo, Y. Huang, and Z. Xu, "Pulse cyclone electrowinning of gallium recovery for higher current efficiency and lower energy consumption," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 326, p. 124801, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2023.124801.
- 10- M. K. Jha, V. Kumar, and R. J. Singh, "Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 33, no. 1, pp. 1–22, Aug. 2001, doi: 10.1016/S0921-3449(00)00095-1.
- 11- E. Abkhoshk, E. Jorjani, M. S. Al-Harashsheh, F. Rashchi, and M. Naazeri, "Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores," *Hydrometallurgy*, vol. 149, pp. 153–167, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.HYDROMET.2014.08.001.
- 12- Q. Li et al., "The effects of CTAB concentration on the properties of electrodeposited cadmium telluride films," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 24, pp. 5227–5233, 2014, doi: 10.1039/c3ce42589d.
- 13- L. Fayard, V. Bizouard, V. Feynerol, H. Schneider, and C. Turpin, "Equivalent electrical model for high current density zinc electrodeposition: Investigation through polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 18, no. 7, p. 100185, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.IJOES.2023.100185.
- 14- L. Jin, H. Huang, Y. Fei, H. tao Yang, H. yan Zhang, and Z. cheng Guo, "Polymer anode used in hydrometallurgy: Anodic behaviour of PANI/CeO<sub>2</sub>/WC anode from sulfate electrolytes," *Hydrometallurgy*, vol. 176, pp. 201–207, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.HYDROMET.2018.01.020.



- 15- Z. S. Msindo, V. Sibanda, and J. H. Potgieter, “Electrochemical and physical characterisation of lead-based anodes in comparison to Ti-(70%) IrO<sub>2</sub>/(30%) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dimensionally stable anodes for use in copper electrowinning,” J. Appl. Electrochem., vol. 40, no. 3, pp. 691–699, 2010, doi: 10.1007/s10800-009-0044-7.



## گذر از هیدروژن خاکستری به سبز در فرآیند احیاء مستقیم میدرکس و کاربرد هوش مصنوعی در این صنعت: مروری بر یک مورد عملیاتی در ایران

**سید محمد جواد یوسفی<sup>۱</sup>**، حمزه ایزدی<sup>۲</sup>، زهرا شجاعی<sup>۳</sup>، عبدالرضا محمدی<sup>۴</sup> ابوالقاسم صفی نژاد<sup>۵</sup>

۱- رئیس کنترل فرآیند احیاء شرکت توسعه آهن و فولاد گل گهر- سیرجان- ایران

۲- مدیر کارخانه های احیاء شرکت توسعه آهن و فولاد گل گهر - سیرجان- ایران

۳ - دکتری تخصصی مهندسی مواد دانشگاه شهید باهنر کرمان- کرمان- ایران

۴ - کارشناس ارشد کنترل فرآیند احیاء شرکت توسعه آهن و فولاد گل گهر گهر- سیرجان- ایران

۵- رئیس تولید احیاء شرکت توسعه آهن و فولاد گل گهر- سیرجان- ایران

smjyousefi@gmail.com

### چکیده

بحران های محیط زیستی دنیای امروز و روند افزایشی دمای زمین بشر را وادار کرده تا به فکر کاهش دی اکسید کربن در فرآیند های مختلف از جمله تولید آهن باشد. صنایع احیاء مستقیم پایه گازی تولید آهن مثل میدرکس نیز به دلیل استفاده از مونوکسید کربن (CO) در فرآیند نیز آلوده کننده هستند و باید در آینده نزدیک هیدروژن خاکستری ناشی از ریفورمینگ متان را با هیدروژن سبز حاصل از الکترولیز آب جایگزین کنند. در این پژوهش ضرورت استفاده از هیدروژن سبز در فرآیند احیاء مستقیم میدرکس مورد بررسی قرار گرفته و ملزومات تبدیل کارخانه های فعلی به کارخانه سبز بررسی می گردد و به عنوان یک مثال عملیاتی، عبور از هیدروژن خاکستری به سبز در واحدهای احیاء مستقیم شرکت توسعه آهن و فولاد گل گهر سیرجان امکان سنجی و برآورد هزینه شد و مشخص گردید فعلا با توجه به منابع کم انرژی تجدید پذیر در کشور این موضوع دور از انتظار است از طرفی با توجه به گسترش علوم کامپیوتر به ویژه کاربرد هوش مصنوعی در حوزه صنایع فولاد راهکارهای بهینه سازی این فرآیند با هوش مصنوعی و امکان عملیاتی شدن آن مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: آهن اسفنجی، میدرکس، هوش مصنوعی، هیدروژن سبز

## ۱- مقدمه

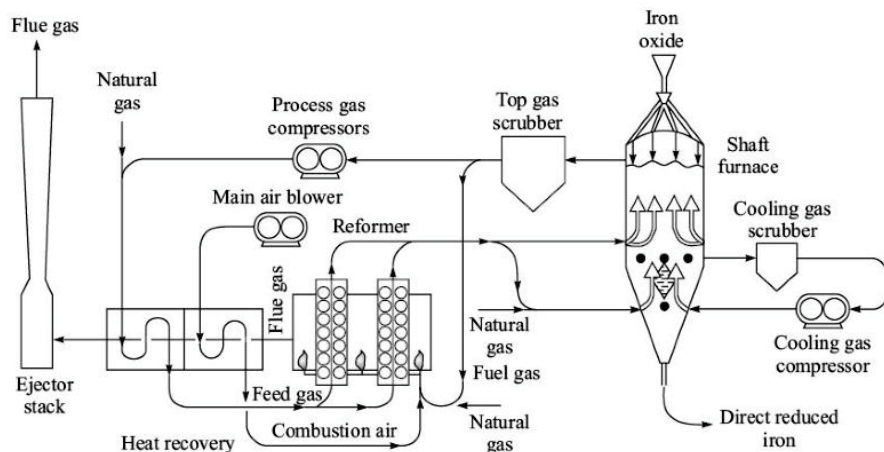
یکی از مشکلات اساسی در جهان امروز روند رو به گسترش گرمایش زمین ناشی از انتشار بیش از حد گازهای گلخانه ای مثل دی اکسید کربن ( $CO_2$ ) ناشی صنایع مختلف در اتمسفر است و در سالهای اخیر با گسترش صنایع این روند افزایش چشمگیری داشته است [۱]. صنایع آهن و فولاد نیز از جمله صنایع آلاینده بوده و حجم زیادی دی اکسید کربن در محیط زیست منتشر می کنند بنابراین در معاهده های بین المللی مثل پیمان پاریس این صنایع موظف شده اند که کاهش دی اکسید کربن در فرآیندهای آهن سازی و فولادسازی را در اولویت و دستورکار قرار دهند [۲]. یکی از روش های اصلی آهن سازی در دنیا و ایران روشهای احیاء مستقیم هستند که در این روش ها آهن در حالت جامد و بدون رسیدن به فاز مذاب تولید می شود [۳]. روشهای احیاء مستقیم بر اساس نوع کانه معدنی ( گندله یا فاین)، نوع کوره (عمودی، بستر سیال و...) و نوع عامل تولید کننده گاز احیایی (زغال یا گاز طبیعی) به انواع مختلفی تقسیم بندی می شوند که خلاصه ای از این روش ها در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- انواع روشهای مختلف احیاء مستقیم کانه های آهن [۳].

نام روش	نوع کوره	نوع کانه معدنی	عامل ایجاد گاز احیایی
میدرکس و اچ و ای ال	عمودی	گندله	گاز طبیعی
فاین مت- سیرکوری	بستر سیال	فاین	
ACCAR و SL/RN	اجاقی <sup>۱</sup>	گندله	زغال
فاینکس و سیرکوفر	بستر سیال	فاین	

از میان این روش ها احیاء مستقیم پایه گازی میدرکس حدود ۶۰ درصد تولید آهن اسفنجی دنیا را به خود اختصاص داده و در ایران نیز بیش از ۸۰ درصد آهن سازی با این روش صورت می گیرد [۴]. فلوشیت روش میدرکس در شکل ۱ ارائه شده است. این تکنولوژی دارای سه قسمت اصلی کوره، ریفرمر و واحد بازیابی حرارت می باشد که به ترتیب وظیفه آن ها حذف اکسیژن از سنگ آهن در حالت جامد، تولید مونوکسید کربن و هیدروژن از گاز طبیعی و پیش گرم هوا و گازهای برگشتی از کوره می باشد بنابراین همانگونه که در واکنش های جدول ۲ مشخص است در این فرآیند حجم زیادی دی اکسید کربن تولید می شود که در نهایت از اگزوز انتهای واحد بازیابی حرارت خارج می شود [۵]. همانگونه که مشخص است در این فرآیند دی اکسید کربن تولید می گردد لذا مطابق جدول ۲ باید واکنش ها با هیدروژن انجام شوند تا هیچگونه دی اسید کربنی در فرآیند تولید نگردد لذا در این مقاله تمرکز بر استفاده از هیدروژن سبز در فرآیند احیاء مستقیم میدرکس و امکان سنتزی استفاده از آن در واحدهای احیاء شرکت توسعه آهن و فولاد گل گهر و بهینه سازی این فرآیند با روشهای هوش مصنوعی می باشد.

<sup>1</sup> Heart



شکل ۱- فلوشیت روش احیاء مستقیم میدرکس [۳].

جدول ۲- واکنش های انجام شده در کوره و ریفرمر میدرکس [۵].

واکنش های داخل ریفرمر		واکنش های داخل کوره	
$CH_4 + CO_2 = 3H_2 + CO$	با دی اکسید کربن ( $CO_2$ )	$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$ $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$ $FeO + CO = Fe + CO_2$	با منواکسید کربن ( $CO$ )
$CH_4 + CO_2 = 2H_2 + 2CO$	با بخار آب ( $H_2O$ )	$3Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$ $Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O$ $FeO + H_2 = Fe + H_2O$	با هیدروژن ( $H_2$ )

## ۲- هیدروژن سبز و روشهای تولید آن

در جهان جدید توجه ها به منابع انرژی دوستدار محیط زیست معطوف شده است. یکی از انرژیهای سازگار با محیط زیست هیدروژن می باشد که امروزه ظرفیت تولید آن ۷۰ میلیون تن در سال است از این میزان یک سوم آن در چین تولید می شود. در حال حاضر و به صورت سنتی، کاربردهای اصلی هیدروژن در سراسر جهان شامل سنتز آمونیاک (۵۵٪)، پالایشگاه های شیمیایی و پتروشیمی (۲۵٪) و تولید متانول (۱۰٪) است. در مقادیر محدود نیز در صنایعی نظیر حمل و نقل، دارویی، غذایی، جوشکاری و ... هیدروژن مورد استفاده قرار می گیرد که ۱۰٪ از کل مصارف آن را در برمی گیرد. استفاده از هیدروژن در آهن سازی روش بسیار نوینی است که اخیراً مطرح شده است [۶]. هیدروژن بر اساس فرآیند تولید به انواع مختلفی از رنگ تقسیم بندی می شود که در جدول ۳ انواع آن خلاصه شده است.

جدول ۳- انواع مختلف هیدروژن بر اساس فرآیند تولید [۷].

نوع هیدروژن	روش تولید
سبز	الکترولیز آب با برق تجدید پذیر
خاکستری	ریفرمینگ متان
آبی	ریفرمینگ متان با حذف کربن دی اکسید
قهوه ای	گازی سازی زغال
صورتی	الکترولیز آب با برق هسته ای
فیروزه ای	پیرولیز متان
زرد	الکترولیز آب با برق نیروگاهی

از این میان هیدروژن سبز که به هیدروژن پاک و تجدید پذیر هم معروف است تنها از فرآیند الکترولیز آب با برق تجدید پذیر به دست می آید و در طی فرآیند تولید آن هیچ گونه دی اکسید کربنی منتشر نمی گردد [۷]. فرآیند الکترولیز آب و تولید هیدروژن از آن با دو نیم واکنش آندی تولید هیدروژن<sup>۱</sup> و کاتدی تولید اکسیژن<sup>۲</sup> صورت می گیرد. چهار روش اصلی الکترولیز قلیایی<sup>۳</sup>، الکترولیز اکسید جامد<sup>۴</sup>، الکترولیز میکروبیایی<sup>۵</sup> و غشای تبادل پروتون<sup>۶</sup> برای تولید هیدروژن توسعه یافته که شماتیک این روشها در شکل ۲ نشان داده شده است [۷]. از میان روشهای مذکور روش غشای تبادل پروتون به دلیل مزایایی همچون ضخامت کم، رسانایی پروتونی بالاتر و نفوذ گاز کمتر و قابلیت عملیاتی مورد توجه قرار گرفته و هیدروژن سبز با این روش تولید می گردد [۸].

<sup>1</sup> Hydrogen Evolution Reaction (HER)

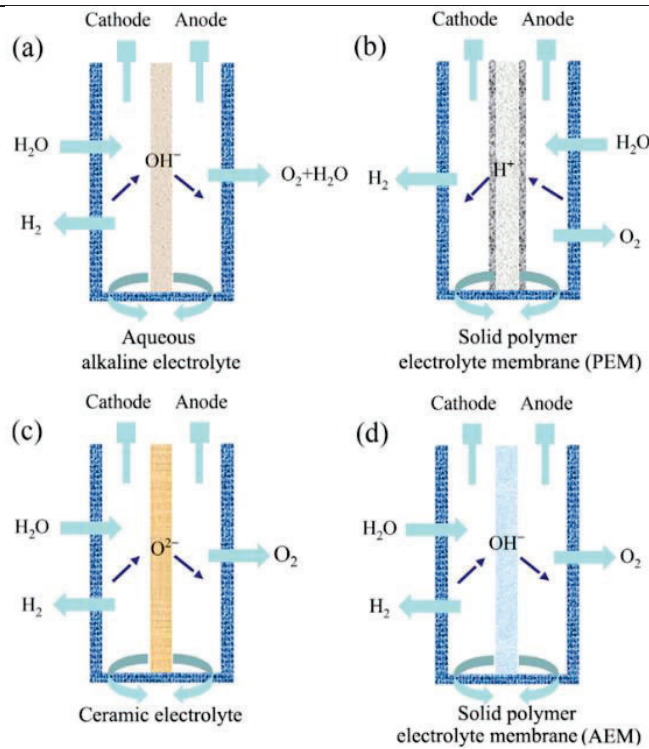
<sup>2</sup> Oxygen Evolution Reaction (OER)

<sup>3</sup> Alkaline water electrolysis (AWE)

<sup>4</sup> Solid oxide electrolysis (SOE)

<sup>5</sup> Microbial electrolysis cells (MEC)

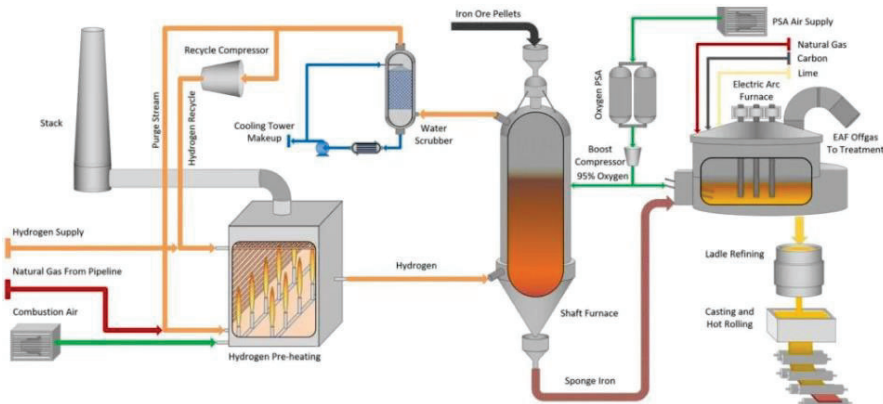
<sup>6</sup> Proton exchange membrane or polymer exchange memberance (PEM)



شکل ۲- روشهای مختلف تولید هیدروژن سبز [۷].

### ۳- امکان سنجی استفاده از هیدروژن سبز در واحد میدرکس

همانطور که در قسمت های قبل بیان شد فرآیند آهن سازی میدرکس به دلیل استفاده از واحد ریفورمر و تولید مونوکسید کربن به عنوان گاز احیاء کننده، فرآیندی مضر برای محیط زیست است بنابراین توجه ها در دنیا به سمت استفاده از هیدروژن سبز در این فرآیند معطوف شده است و فلوشتیت جدید این فرآیند به صورت شکل ۳ می باشد [۹].



شکل ۳- شماتیک فرآیند احیاء مستقیم با هیدروژن سبز [۹].

گذر از هیدروژن خاکستری در این فرآیند (حاصل از ریفرمینگ متان) به هیدروژن سبز نیازمند چالش‌های بسیاری است که این مورد به صورت یک مثال عملیاتی در واحد‌های میدرکس شرکت توسعه آهن و فولاد گل‌گهر مورد بحث قرار می‌گیرد.

زمانی که از هیدروژن خالص در فرآیند میدرکس استفاده گردد چند چالش اساسی مطرح می‌شود:

۱- با توجه به وزن مولکولی پایین هیدروژن (۲ گرم بر مول) نسبت به مونوکسید کربن (۲۸ گرم بر مول) فلوی گاز بیشتری از هیدروژن (فلو به ازای تناژ تولیدی حدود ۲۰۰۰ نرمال مترمکعب بر تن آهن) نسبت به حالت ترکیبی فعلی میدرکس (فلو به ازای تناژ تولیدی حدود ۱۰۰۰ نرمال مترمکعب بر تن آهن) نیاز است لذا باید کمپرسورهای واحدهای فعلی ایران از نوع لوب به سانتریفیوژ تغییر کند و فلوی گاز احیایی ورودی کوره‌های شرکت توسعه آهن و فولاد گل‌گهر که ریت نامی ۲۱۲/۵ تن در ساعت اسفنجی دارند به حدود ۴۲۵۰۰۰ نرمال متر مکعب افزایش یابد [۱۰].

۲- مطابق جدول ۲ واکنش FeO با هیدروژن برخلاف مونوکسید کربن به شدت گرماگیر بوده لذا افت دمای کوره میدرکس را در پی دارد بنابراین باید ریفرمر میدرکس به عنوان باکس پیشگرم‌کننده استفاده شود [۱۱]. و اگر فرض کنیم گاز برگشتی کوره هنوز حاوی ۸۵ درصد هیدروژن و مابقی بخار آب باشد (تمامی گاز ورودی صرف احیاء نمی‌گردد) و بتوان از این گاز برای سوخت مشعل‌های باکس جهت پیشگرم هیدروژن تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده نمود حداقل ۳۳۰۰۰ نرمال مترمکعب از این گاز مصرف می‌شود و از آن‌جا که چرخه بسته است لازم است هر بار ۱۰۰۰۰۰ نرمال مترمکعب هیدروژن سبز از طریق الکترولیز تولید و وارد فرآیند گردد.

۴- با توجه به اینکه حرارت واحد بازیابی حرارت از ریفرمر تأمین می‌گردد و اکنون دمای این باکس با مشعل‌های هیدروژنی تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته و نسبت به حالت فعلی میدرکس (حدوداً ۱۱۳۵ درجه سانتی‌گراد) کاهش داشته است ضروری است که واحد بازیابی حرارت تغییر داده شود تا پیشگرم‌های مشعل‌ها به خوبی صورت گیرد [۱۲].

۵- اگر گاز متان به کلی از چرخه فرآیند حذف گردد کربن‌گیری آهن اسفنجی و تولید فاز Fe<sub>3</sub>C دچار مشکل شده و آهن اسفنجی مرغوبی به دست نخواهد آمد و مصرف کربن در کوره قوس الکتریکی فولادسازی افزایش خواهد یافت [۱۳].

۶- همانطور که بیان شد سوخت مشعل‌های باکس پیشگرم از هیدروژن است و باید هیدروژن برگشتی از کوره کمترین بخار آب را داشته باشد بنابراین از آب سرد جهت شستشوی آن استفاده می‌گردد در حالی که در میدرکس فعلی ترکیب آب گرم و سرد استفاده می‌شود لذا طراحی قسمت‌های شوینده گاز به کلی تغییر خواهد کرد [۱۲].

با توجه به موارد مذکور بری هر واحد میدرکس شکت توسعه آهن و فولاد گل‌گهر به تزریق حداقل ۱۰۰۰۰۰ نرمال مترمکعب در ساعت گاز هیدروژن خالص از طریق اکترولیز نیاز است و با توجه به برق مصرفی جهت تولید هر نرمال مترمکعب هیدروژن ناشی از اکترولیز که در مراجع ۴/۵ کیلو وات ساعت ذکر شده است میزان برق مصرفی هر واحد میدرکس شرکت توسعه آهن و فولاد گل‌گهر سیرجان به صورت رابطه (۱) خواهد بود.

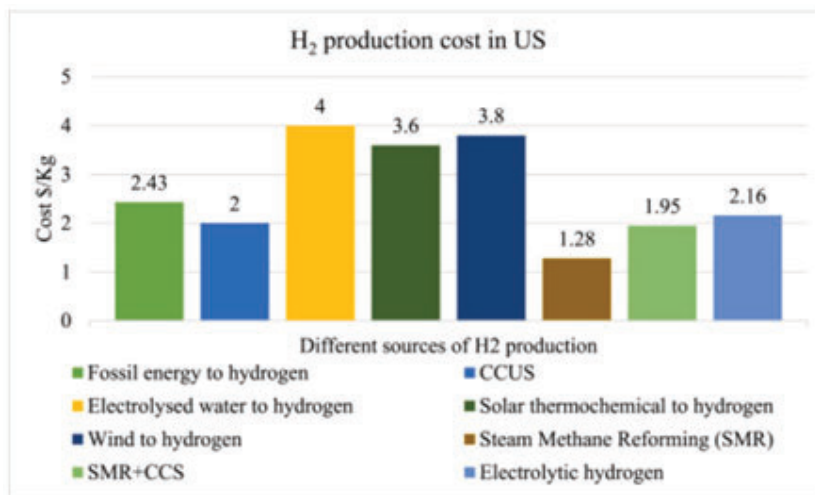
$$100000 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \times \frac{4.5 \text{ kWh}}{1 \text{ Nm}^3} \times \frac{1 \text{ h}}{212.5 \text{ ton Fe}} = 2118 \text{ kWh/ton Fe} \quad (1)$$

و از آن‌جایی که شرکت توسعه آهن و فولاد گل‌گهر دارای سه مگامدول میدرکس با ظرفیت نامی مجموع ۶۱۲/۵ تن در ساعت است پس مصارف برق این شرکت به تنهایی ۱۲۹۷ مگاوات برق تجدید پذیر در ساعت خواهد بود.

$$612.5 \frac{\text{ton Fe}}{\text{h}} \times \frac{2118 \text{ kWh}}{\text{ton Fe}} \times \frac{1 \text{ mWh}}{1000 \text{ kWh}} = 1297 \text{ mWh} \quad (2)$$

۷- یکی دیگر از چالش‌های احیاء مستقیم آهن با هیدروژن سبز مسئله آب با خلوص بالا می‌باشد که برای تولید هر کیلوگرم هیدروژن حدوداً ۹ کیلوگرم آب مورد نیاز است [۱۴].

بنابراین با توجه به موارد مطرح شده استفاده از هیدروژن سبز در فرآیند میدرکس با توجه به هزینه بالای تولید خصوصاً هزینه الکتریسیته هزینه‌های تولید را افزایش خواهد داد که هزینه‌های تولید هیدروژن در مقایسه با سایر روش‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است از طرفی با توجه به وضعیت زیرساخت نامناسب تجدیدپذیر در کشور ضروری است که در اولین گام برای رسیدن به هیدروژن سبز در زمینه انرژی‌های تجدیدپذیر سرمایه‌گذاری مناسبی صورت گیرد. به طور کلی می‌توان برای ساخت یک کارخانه احیاء مستقیم با هیدروژن هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌ای حدوداً ۳۲۴ میلیون دلار (معادل ۱۸ همت) خواهد بود که در جدول ۴ خلاصه شده است [۹].



شکل ۴- هزینه‌های تولید هیدروژن سبز در مقایسه با سایر روش‌ها [۹].

جدول ۴- هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی برای احیاء مستقیم با هیدروژن سبز [۹].

هزینه عملیاتی	هزینه سرمایه‌ای	هزینه‌ها (میلیون دلار)
-	۵۰	تجهیزات ذخیره‌سازی هیدروژن و تغییر کمپرسورها
-	۳۰	باکس پیشگرم
-	۱۰۰	کوره و سیستم‌های آن
-	۴۰	زیرساخت‌های انرژی و بازیابی حرارت
-	۱۰	تاسیسات و ساختمان‌ها
۸۰	-	تولید هیدروژن
۴	-	نگهداری و تعمیرات
۱۰	-	سایر هزینه‌ها

#### ۴- بهینه‌سازی فرآیند با هوش مصنوعی

با توجه به هزینه های بالای تولید هیدروژن سبز (۴ دلار به ازای هر کیلوگرم) و استفاده از آن در فرآیند احیاء مستقیم میدرکس ضروری است که بتوان با استفاده از مدلها ی هوش مصنوعی این فرآیند ها را بهبود داده و بهینه سازی نمود بدین منظور می توان از بهبود فرآیند الکترولیز با کمک هوش مصنوعی بهره برد و به کمک الگوریتم های یادگیری ماشین عملکرد سیستم الکترولیز را پایش نمود همچنین مدیریت ذخیره سازی هیدروژن تولید با این ابزار بسیار ساده خواهد شد از طرفی الگوریتم های یادگیری عمیق می توانند در توسعه ی مواد جدید کمک کننده باشند که خلاصه تمامی این موارد در جدول ۵ آمده است [۱۵].

جدول ۵- کاربرد هوش مصنوعی در احیاء آهن با هیدروژن سبز [۱۵].

موضوع	کاربرد هوش مصنوعی	فایده
افزایش بازدهی تولید	بهینه سازی پارامترهای فرایند تولید هیدروژن از انرژی تجدید پذیر	افزایش بهره وری و کاهش هزینه تولید
پیش بینی عملکرد و عیب یابی	مدل سازی عملکرد سیستم های الکترولیز و شناسایی خودکار خطاه	کاهش خرابی و افزایش زمان کارکرد بدون وقفه
بهینه سازی مصرف انرژی	تنظیم هوشمند مصرف انرژی در فرایندهای تولید هیدروژن	صرفه جویی در انرژی و کاهش انتشار گازهای آلاینده
مدیریت ذخیره سازی و توزیع	برنامه ریزی هوشمند ذخیره و انتقال هیدروژن	کاهش هدررفت انرژی و بهبود پایداری شبکه توزیع
کاهش هزینه ها و افزایش ایمنی	نظارت و کنترل هوشمند فرایندها برای پیشگیری از خطرات و بهینه سازی هزینه ها	افزایش ایمنی عملیاتی و کاهش هزینه های نگهداری
طراحی کاتالیزورها و مواد جدید	استفاده از الگوریتم های یادگیری عمیق برای کشف و بهینه سازی مواد کاتالیزور	ارتقاء کارایی واکنش های الکترولیز و افزایش بازدهی
پیش بینی تقاضا و برنامه ریزی زنجیره تأمین	مدل سازی پیش بینی تقاضا و مدیریت هوشمند زنجیره تأمین	بهبود برنامه ریزی تولید و کاهش موجودی های غیرضروری
تحلیل داده های بزرگ	استخراج دانش از داده های حجیم عملیاتی و محیطی	تصمیم گیری دقیق تر و بهبود عملکرد کلی سیستم

## ۵- نتیجه گیری

در این پژوهش امکان استفاده از هیدروژن سبز در فرآیند احیاء مستقیم میدرکس مورد بحث و بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل نشان داد که فعلا در ایران به دلیل سرمایه گذاری و کم در زمینه نیروگاه های برق تجدید پذیر استفاده از این هیدروژن در فرآیند میدرکس امکان پذیر نیست از طرفی نیازمند این مورد است که روی فرآیند میدرکس فعلی تغییرات اساسی داده شود بنابراین ضروری است که در گام اول زیرساخت های تجدیدپذیر در کشور توسعه یابد و سپس استفاده از هیدروژن سبز در فرآیندهای میدرکس با استفاده از ابزارهای هوش مصنوعی عملیاتی گردد.



## مراجع

1. Seneviratne, S.I., et al., *Allowable CO2 emissions based on regional and impact-related climate targets*. Nature, 2016. **529**(7587): p. 477-483.
2. Bataille, C., et al., *A review of technology and policy deep decarbonization pathway options for making energy-intensive industry production consistent with the Paris Agreement*. Journal of Cleaner Production, 2018. **187**: p. 960-973.
3. Yousefi, S.M.J., et al., *Optimization of the Parameters Affecting the Metallization Degree of Sponge Iron in a Midrex Plant Using Central Composite Design*. International Journal of Iron & Steel Society of Iran, 2024. **20**(2): p. 15-26.
4. <https://tradingeconomics.com/iran/steel-production>
5. Atsushi, M., H. Uemura, and T. Sakaguchi, *MIDREX processes*. Kobelco Technol Rev, 2010. **29**(8).
6. Tashie-Lewis, B.C. and S.G. Nnabuife, *Hydrogen production, distribution, storage and power conversion in a hydrogen economy-a technology review*. Chemical Engineering Journal Advances, 2021. **8**: p. 100172.
7. Arcos, J.M.M. and D.M. Santos, *The hydrogen color spectrum: techno-economic analysis of the available technologies for hydrogen production*. Gases, 2023. **3**(1): p. 25-46.
8. Kumar, S.S. and V. Himabindu, *Hydrogen production by PEM water electrolysis—A review*. Materials Science for Energy Technologies, 2019. **2**(3): p. 442-454.
9. Rosner, F., et al., *Green steel: design and cost analysis of hydrogen-based direct iron reduction*. Energy & Environmental Science, 2023. **16**(10): p. 4121-4134.
10. Millner, R., et al., *MIDREX H2—The Road to CO2-Free Direct Reduction*. Proceedings of AISTech, 2021.
11. Midrex Training Manual, Midrex corporation. 1990.
12. [www.Midrex.com](http://www.Midrex.com)
13. Millner, R., et al., *Further opportunities of competitiveness improvements for direct reduction plants*. BHM Berg-und Hüttenmännische Monatshefte, 2019. **164**(7): p. 274-280.
14. Cavaliere, P., *Water electrolysis for hydrogen production*. 2023: Springer.
15. Wei, J., et al., *Artificial intelligence applications in hydrogen system: Advancing renewable energy utilization for global hydrogen economy and sustainability goals*. International Journal of Hydrogen Energy, 2025. **122**: p. 359-373.

## تولید قطعات سه‌بعدی آلیاژ NiCrBSi با استفاده از ذوب لیزری بستر پودر

دنیا اسمعیلون<sup>۱</sup>، فرزاد خدابخش<sup>۲</sup>، محسن علی‌آبادی<sup>۳</sup>، رضا سلطانی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

۲- دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

۳- دانشجوی دکتری مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

۴- دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

Email: fkhodabakhshi@ut.ac.ir

## چکیده

آلیاژ NiCrBSi یکی از انواع آلیاژهای پایه نیکل بوده که به دلیل سختی، مقاومت به خوردگی و خواص سایشی بالا، کاربردهای گسترده‌ای را در محدوده وسیعی از دما به خود اختصاص داده‌اند. این گروه از آلیاژها که تحت عنوان آلیاژهای خودگداز شناخته می‌شوند، در دهه ۵۰ میلادی توسعه یافته و در صنایع مختلفی نظیر صنایع تولید انرژی و معدن مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله موارد استفاده از این آلیاژها می‌توان به مواقعی که نیازمندی به مقاومت در برابر سایش و خوردگی در دماهای بالا وجود دارد، اشاره کرد [۱]. با توجه به سختی بالای این آلیاژها و در نهایت مشکلات موجود در خصوص ماشینکاری آنها، تا به امروز روش عمده بکارگیری این آلیاژها اعمال پوشش بر سطوح وسیعی از قطعات با استفاده از انواع روش‌های جوشکاری و پاشش حرارتی بوده است. آنچه که امروزه می‌تواند نویدبخش باشد، توسعه روش‌های نوین تولید قطعات بوده که از مهمترین آنها می‌توان به روش‌های ساخت افزایشی اشاره کرد. ذوب لیزری بستر پودر یکی از مهمترین روش‌های ساخت افزایشی است که می‌تواند در راستای تولید قطعات با هندسه‌های پیچیده از آلیاژ NiCrBSi بسیار مفید باشد. در این پژوهش، از پودر فلزی آلیاژ NiCrBSi به منظور ساخت قطعات با استفاده از روش LPBF استفاده شده است. برای این منظور پارامترهای ضخامت لایه<sup>۱</sup> و همچنین فاصله خطوط اسکن<sup>۲</sup> ثابت در نظر گرفته شده و محدوده وسیعی از توان و سرعت روبش لیزر مورد بررسی و آزمایش قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که در توان‌ها و سرعت‌های بالای روبش لیزر (۱۵۰ تا ۲۰۰ وات و ۹۲۵ تا ۱۲۳۴ میلی‌متر بر ثانیه)، تنش‌های پسماند قابل توجه ناشی از فرایند LPBF منجر به تشکیل ترک‌های عمیق و عمود بر جهت ساخت شد. در مقابل، در توان مشابه اما سرعت‌های پایین‌تر (۵۰ تا ۱۰۰ میلی‌متر بر ثانیه)، به دلیل ورود بیش از حد انرژی لیزر به قطعه، عیوبی از نوع حفرات سوراخ کلیدی<sup>۳</sup> در ساختار ایجاد گردید. براساس نتایج، متغیرهای بهینه فرایندی در محدوده چگالی انرژی<sup>۴</sup> ۱۵۰ تا ۲۵۰ ژول بر میلی‌متر مکعب حاصل شدند که دارای ریزساختاری تقریباً عاری از تخلخل و عیب ذوب ناقص<sup>۵</sup> بودند. همچنین مشاهده گردید که میزان تخلخل نمونه‌های ساخته شده به روش LPBF در مقایسه با پوشش‌های حاصل از پاشش حرارتی [۲] کاهش محسوسی در حدود ۹۷ درصد داشت. ریزساختار به دست آمده، از دانه‌های ستونی تشکیل شده بود که در راستای جهت ساخت رشد کرده‌اند. یافته‌های آزمون سختی سنجی حاکی از آن است که قطعات پرینت شده با پارامتری فرآیندی بهینه، با سختی میانگین حدود ۷۵۰ ویکرز، در مقایسه با پوشش‌های پاشش حرارتی متداول که سختی حدود ۷۰۰ ویکرز را داشته‌اند [۳]، افزایش ۶/۵ درصدی را نشان می‌دهند. اگرچه در ریزساختار تمامی نمونه‌ها، ریزترک‌هایی به دلیل تنش‌های پسماند بالای فرآیند و همچنین سختی بالای نمونه مشاهده شد، بررسی‌های تکمیلی نشان داد که ذوب مجدد لیزری حین فرایند ساخت و همچنین عملیات حرارتی پس از ساخت می‌توانند در کاهش یا حذف این عیوب مؤثر باشند. عملیات حرارتی سبب حذف کامل ترک‌ها گردید اما در نتیجه آن درشت شدن اجزای ریزساختاری و کاهش سختی مشاهده گردید. در مقابل، در نمونه‌های پرینت شده با تکنیک ذوب مجدد لیزری علی‌رغم کاهش ریزترک‌های مذکور شباهت ریزساختاری قابل توجهی با ریزساختار

<sup>۱</sup>Self-Fluxing<sup>۲</sup>Laser Powder Bed Fusion (LPBF)<sup>۳</sup>Layer thickness<sup>۴</sup>Hatch spacing<sup>۵</sup>Keyhole<sup>۶</sup>Lack Of Fusion



حاصل از فرایند LPBF بدست آمد. از این رو این روش به عنوان یک تکنیک مؤثر در زمان پرینت، توانایی قابل ملاحظه‌ای در کاهش ریزترک‌ها و ارتقاء خواص قطعات پرینت شده از آلیاژ NiCrBSi داشته و بکارگیری آن می‌تواند سودمند باشد.

کلمات کلیدی: آلیاژ نیکل-کروم-بور-سیلیس، ساخت افزایشی، ذوب لیزری بستر پودر، بهینه‌سازی پارامتری.

## مراجع

- [1] M. Aliabadi, F. Khodabakhshi, R. Soltani, and A. P. Gerlich, "Modification of flame-sprayed NiCrBSi alloy wear-resistant coating by friction stir processing and furnace re-melting treatments," *Surf. Coatings Technol.*, 2023
- [2] M. R. Karimi, H. R. Salimijazi, and M. A. Golozar, "Effects of remelting processes on porosity of NiCrBSi flame sprayed coatings," *Surf. Eng.*, 2016
- [3] Z. Bergant and J. Grum, "Quality improvement of flame sprayed, heat treated, and Remelted NiCrBSi coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*. 2009

## بررسی تأثیر زمان غوطه‌وری در پوشش‌دهی به روش SILAR بر مورفولوژی و رفتار ابرخازنی فیلم نازک سولفید کروم

اتابک جدیری<sup>۱</sup>، سهیل مهدوی<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت مواد، دانشگاه صنعتی تبریز، دانشکده مهندسی مواد

۲- دانشیار، هیئت علمی دانشگاه صنعتی تبریز، دانشکده مهندسی مواد

Atabak.jodeirie@gmail.com

### چکیده

در این پژوهش، فیلم‌های نازک سولفید کروم با استفاده از روش SILAR و نسبت‌های زمانی مختلف غوطه‌وری بر سطح فوم نیکل پوشش داده شدند و تأثیر زمان غوطه‌وری بر مورفولوژی و عملکرد ابرخازنی آن‌ها بررسی شد. نتایج ولتامتری چرخه‌ای نشان داد که پوشش‌های شبه‌برگشت‌پذیر پایداری دارند. در تصاویر SEM دو نوع مورفولوژی در سطح زیر لایه مشاهده شدند، حالت یکنواخت با پوشش کامل سطح و حالت تجمعی بدون پوشش کامل زیرلایه. آزمون شارژ-دشارژ نیز نشان داد که نمونه با زمان غوطه‌وری ۱۰:۲۰ عملکرد بهتری با ظرفیت ویژه ۳۹۱/۳۱ فاراد بر گرم و زمان دشارژ حدود ۳۰ ثانیه نسبت به بقیه نمونه‌ها دارد. این نتایج، پتانسیل بالای پوشش‌های نانوساختار سولفید کروم را برای استفاده بعنوان ابرخازن نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: ابرخازن، سولفید کروم، SILAR، ذخیره انرژی

### ۱- مقدمه

رشد مصرف انرژی در جهان همراه با محدودیت منابع سوخت‌های فسیلی، آینده‌ای ناپایدار را رقم زده است. سوخت‌های فسیلی علاوه بر آلودگی شدید هوا و انتشار گازهای گلخانه‌ای، ذخایر محدودی دارند که ادامه‌ی اتکا به آن‌ها را غیرممکن می‌سازد. انرژی‌های سبز و پاک می‌توانند جایگزین مناسبی باشند و اثرات زیست‌محیطی را کاهش دهند. با این حال، تولید این منابع پیوسته و یکنواخت نیست؛ ماهیت ناپایدار و متناوب آن‌ها موجب شده است که سیستم‌های ذخیره انرژی کارآمد برای ایجاد تعادل میان تولید و مصرف و تضمین پایداری شبکه‌های انرژی ضروری باشند [۱].

فناوری‌های ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی شامل باتری‌ها، خازن‌های متداول و ابرخازن‌ها می‌شوند. باتری‌ها چگالی انرژی بالایی دارند اما با محدودیت در طول عمر چرخه‌ای و نرخ‌های کند شارژ-دشارژ مواجه‌اند. خازن‌های متداول چگالی توان بالایی ارائه می‌دهند اما ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی آن‌ها ناچیز است. ابرخازن‌ها این شکاف عملکردی را پر می‌کنند و با برخورداری از توان بالا، شارژ سریع و پایداری چرخه‌ای طولانی، گزینه‌ای جذاب برای کاربردهای مدرن محسوب می‌شوند، هرچند چگالی انرژی آن‌ها همچنان کمتر از باتری‌ها است [۲].

ابرخازن‌ها به‌طور کلی به سه دسته خازن‌های لایه دوگانه الکتریکی (EDLC)، شبه‌خازن‌ها و سیستم‌های هیبریدی تقسیم می‌شوند. در حالی که EDLC بر پایه ذخیره‌سازی الکترواستاتیکی با استفاده از مواد کربنی عمل می‌کنند، شبه‌خازن‌ها از واکنش‌های ردوکس سریع و برگشت‌پذیر بهره می‌برند که توسط اکسیدهای فلزات واسطه، پلیمرهای رسانا و به‌ویژه سولفیدهای فلزی تسهیل می‌شوند. سولفیدهایی مانند NiS، CuS و MnS با دارا بودن حالت‌های اکسایش متعدد، رسانایی الکتریکی بالا

و فعالیت ردوکس غنی، گزینه‌های امیدبخشی برای افزایش ظرفیت و چگالی انرژی به‌شمار می‌روند [۳]. به‌عنوان نمونه، هونگیان وانگ و همکارانش کامپوزیت  $\text{MoS}_2/\text{NiS}$  را روی فوم نیکل با استفاده از روش‌های رسوب‌دهی الکتروشیمیایی و لایه‌نشانی یونی متوالی (SILAR) سنتز کردند. این الکتروُد، ظرفیت سطحی  $۷۲۱/۴۳$  میلی‌فاراد بر سانتی‌متر مربع در چگالی جریان ۱ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و پایداری  $۹۱/۳$  درصدی پس از ۱۰۰۰ چرخه را نشان داد. استفاده از فوم نیکل موجب کاهش تجمع مواد فعال و ساخت الکتروُد بدون نیاز به بایندر شد که به انتقال سریع یون‌ها و عملکرد الکتروشیمیایی بهبود یافته انجامید. این نتایج، نشان‌دهنده پتانسیل بالای کامپوزیت‌های پایه سولفیدی را در توسعه سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی با عملکرد بالا هستند [۴].

در میان روش‌های لایه‌نشانی فیلم‌های نازک، روش SILAR به‌دلیل سادگی، هزینه پایین و کنترل دقیق ضخامت فیلم، از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. این روش با غوطه‌وری متناوب در محلول‌های کاتیونی و آنیونی همراه با مراحل شست‌وشو، از رسوب ناخواسته جلوگیری کرده و رشد یکنواخت نانو ساختارها را ممکن می‌سازد. قابلیت تطبیق‌پذیری آن با مواد و زیرلایه‌های متنوع و همچنین شرایط محیطی، این روش را برای استفاده در پوشش‌دهی انواع مواد با اهداف مختلف بسیار مناسب کرده است. فرآیند SILAR شامل چرخه‌های جذب، شست‌وشو، واکنش و شست‌وشو است که منجر به تشکیل فیلم‌های نازک یکنواخت می‌شود [۵].

## ۲- روش پژوهش

به‌منظور بررسی تأثیر زمان غوطه‌وری بر خواص فیلم‌های نازک سولفید کروم، مجموعه‌ای از نمونه‌ها با استفاده از روش لایه‌نشانی یونی متوالی (SILAR) در دمای محیط تهیه شدند. فوم نیکل با مساحت مؤثر ۱ سانتی‌متر مربع به‌عنوان زیرلایه استفاده شد. پیش از فرایند پوشش‌دهی، زیرلایه‌ها به‌منظور حذف آلودگی‌های سطحی به‌مدت ۵ دقیقه در استون، ۵ دقیقه در اتانول و ۵ دقیقه در آب دی‌یونیزه با دستگاه اولتراسونیک تمیز شدند. محلول کاتیونی شامل  $۰/۱$  مولار سولفات کروم و محلول آنیونی شامل  $۰/۱$  مولار سولفید سدیم ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) بود. فرایند SILAR شامل غوطه‌وری متوالی زیرلایه‌ها در چهار بشر مجزا انجام گرفت: (۱) محلول کاتیونی، (۲) آب دی‌یونیزه برای شست‌وشو، (۳) محلول آنیونی، و (۴) آب دی‌یونیزه برای شست‌وشو. هر چرخه پوشش‌دهی شامل این چهار مرحله بود و برای هر نمونه، ۴۰ چرخه انجام گرفت. برای بررسی اثر زمان غوطه‌وری، پنج نسبت زمانی مختلف (کاتیونی: آنیونی) به‌صورت  $۱۰:۱۰$ ،  $۲۰:۲۰$ ،  $۳۰:۳۰$  و  $۲۰:۳۰$  ثانیه با زمان شست‌وشو ۱۰ ثانیه برای همه نمونه‌ها اعمال شد. پس از پوشش‌دهی، نمونه‌ها خشک و توزین شدند. مورفولوژی سطحی فیلم‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM، مدل MIRA3، شرکت TESCAN) بررسی شد. عملکرد الکتروشیمیایی نمونه‌ها با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای با نرخ روبش  $۵۰$  میلی‌ولت بر ثانیه در محدوده پتانسیلی  $۱۰۰$ - تا  $۷۰۰$ + میلی‌ولت نسبت الکتروُد  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  و تست‌های شارژ-دشارژ با شدت جریان  $۱۰$  آمپر بر گرم در محدوده پتانسیلی  $۰$  تا  $۶۵۰$ + میلی‌ولت نسبت الکتروُد  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  در پیکربندی سه‌الکتروودی با دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات تک‌کانالی (مدل ZIVE SP2، شرکت WONATECH) در محلول  $۱$  مولار  $\text{KOH}$  و و ارزیابی گردید.

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

بررسی منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای نمونه‌ها که همگی تحت شرایط یکسان و در محدوده پتانسیلی ۱۰۰- تا ۷۰۰+ میلی‌ولت انجام شدند، نشان داد که رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها ترکیبی از ویژگی‌های شبه‌خازنی و فارادیکی است. وجود تنها یک پیک آندی و یک پیک کاتدی در هر منحنی، بیانگر وقوع یک جفت واکنش آندی-کاتدی غالب است که در محدوده پتانسیلی مورد بررسی فعال بوده و نقش اصلی را در فرآیند ذخیره‌سازی انرژی ایفا می‌کند. مقایسه جریان پیک‌ها (شکل ۱) در نرخ اسکن ثابت (۵۰ mV/s) نشان داد که هرچه جریان پیک‌های آندی و کاتدی بیشتر و منحنی‌ها متقارن‌تر باشند، ظرفیت ویژه و برگشت‌پذیری واکنش‌ها افزایش می‌یابد. وضوح بالای پیک‌ها نیز نشان‌دهنده انتقال بار مؤثر و واکنش‌های سطحی سریع است که برای رفتار شبه‌خازنی مطلوب‌اند و هرچه این پیک‌ها سریع‌تر و در پتانسیل‌های پایین‌تر رخ دهد عملکرد ابرخازنی بهتری خواهد داشت. در مقابل، کاهش دامنه پیک‌ها یا عدم تقارن منحنی‌ها معمولاً به افت ظرفیت، محدودیت در نفوذ یون‌ها، یا رفتار باتری مانند منجر می‌شود. برای ارزیابی برگشت‌پذیری واکنش‌ها، از پارامتر  $\Delta E_p$  (اختلاف بین پتانسیل پیک آندی و کاتدی که با استفاده از رابطه  $\Delta E_p = \frac{2.22 \times RT}{nF}$  استفاده می‌شود) در یک سیستم برگشت‌پذیر ایده‌آل با انتقال یک تک الکترون، باید در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) حدود ۵۹ میلی‌ولت و علاوه بر این نسبت جریان پیک آندی به جریان پیک کاتدی نیز در حدود ۱ و شکل پیک‌ها در منحنی حالت متقارن داشته باشند. این مقدار از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\Delta E_p = \frac{2.22 \times RT}{nF}$$

که  $R$ ،  $T$ ،  $n$  و  $F$  به ترتیب ثابت گازها، دما، تعداد الکترون‌های منتقل شده در واکنش و ثابت فارادی می‌باشند، برای یک واکنش تک الکترونی برگشت‌پذیر بصورت زیر محاسبه خواهد شد:

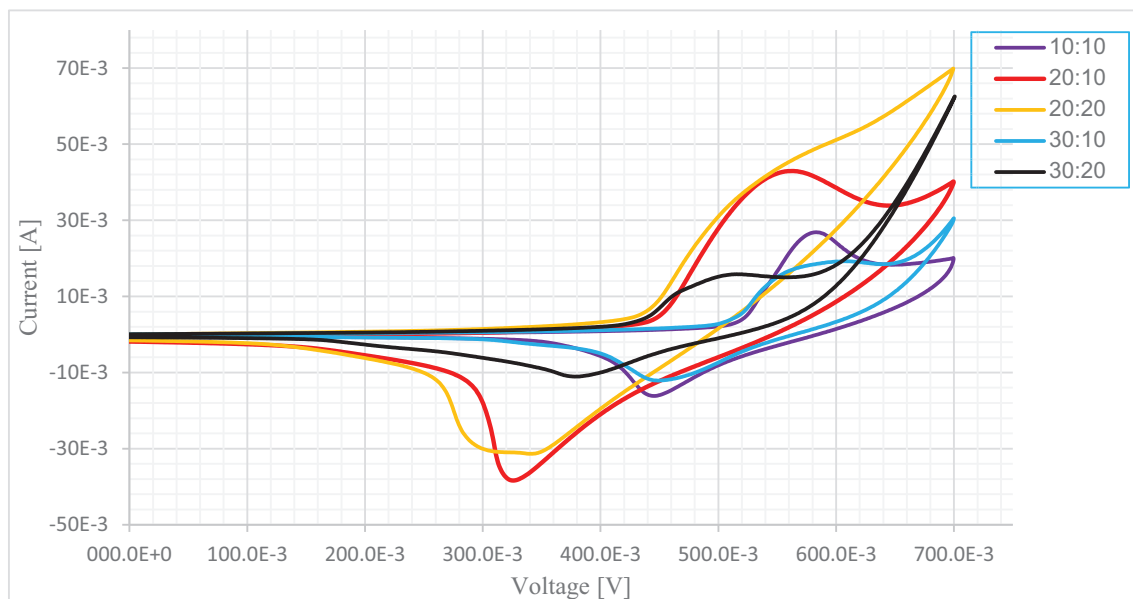
$$\frac{2.22 \times 8.314 \times 298}{1 \times 96485} \approx 59mV$$

این مقدار در سیستم‌های برگشت‌پذیر مستقل از نرخ روبش می‌باشد. بررسی بیشتر نتایج بیانگر این است که پوشش‌های سولفید کروم اعمال شده بر فوم نیکل دارای رفتار شبه‌برگشت‌پذیر پایدار هستند. اگرچه اختلاف پتانسیل پیک‌ها ( $\Delta E_p$ ) در تمامی نمونه‌ها نسبتاً زیاد بود، اما این مقدار با افزایش نرخ روبش تغییر محسوسی نداشت و نسبت جریان پیک‌های آندی به کاتدی ( $i_{pa}/i_{pc}$ ) نیز در تمامی نرخ‌ها نزدیک به یک باقی ماند. این ویژگی‌ها نشان‌دهنده تعادل بار، پایداری گونه‌های الکترواکتیو، و وقوع یک جفت واکنش غالب در محدوده پتانسیلی مورد بررسی است.

**جدول ۱.** مقایسه اختلاف پتانسیل پیک‌های آندی و کاتدی و نسبت مقدار جریان این دو پیک در همه نسبت‌های زمانی

Anodic peak		Cathodic peak		Delta V	ipa/ipc
Voltage	Current	Voltage	Current		
0.583	0.027	0.446	-0.016	0.137	1.66
0.563	0.043	0.326	-0.038	0.237	1.12
0.517	0.040	0.34	-0.031	0.177	1.28
0.611	0.019	0.449	-0.012	0.162	1.59
0.514	0.016	0.38	-0.011	0.134	1.43

رفتار شبه‌برگشت‌پذیر مشاهده‌شده را می‌توان به عوامل ساختاری و سطحی نسبت داد. تصاویر SEM نشان دادند که پوشش ماده‌ی فعال به‌طور کامل در همه سطوح زیرلایه را کاملاً پوشش نداده است که البته ساختار مطلوب متخلخل و نانوساختار آن نیز مشهود است. این نقص در پوشش‌دهی می‌تواند منجر به محدودیت در انتقال یون‌ها و کاهش سرعت انتقال الکترون در سطح الکتروود شوند. پس اثرات سطحی مانند پوشش ناقص، مرز دانه‌ها، و ناهمگنی در توزیع ماده‌ی فعال از جمله عوامل مؤثر در افزایش  $\Delta E_p$  و رفتار شبه‌برگشت‌پذیر هستند. در مجموع، اگرچه واکنش‌ها به‌طور کامل برگشت‌پذیر نیستند، اما تقارن منحنی‌ها و تعادل جریان‌ها نشان می‌دهد که سیستم از نظر الکتروشیمیایی کارآمد بوده و ترکیبی از واکنش‌های سطحی سریع (شبه‌خازنی) و فرآیندهای فاردیکی کندتر را در خود جای داده است. این ویژگی‌ها، قابلیت استفاده پوشش‌های تهیه‌شده را برای کاربرد در ابرخازن‌ها نشان می‌دهد.

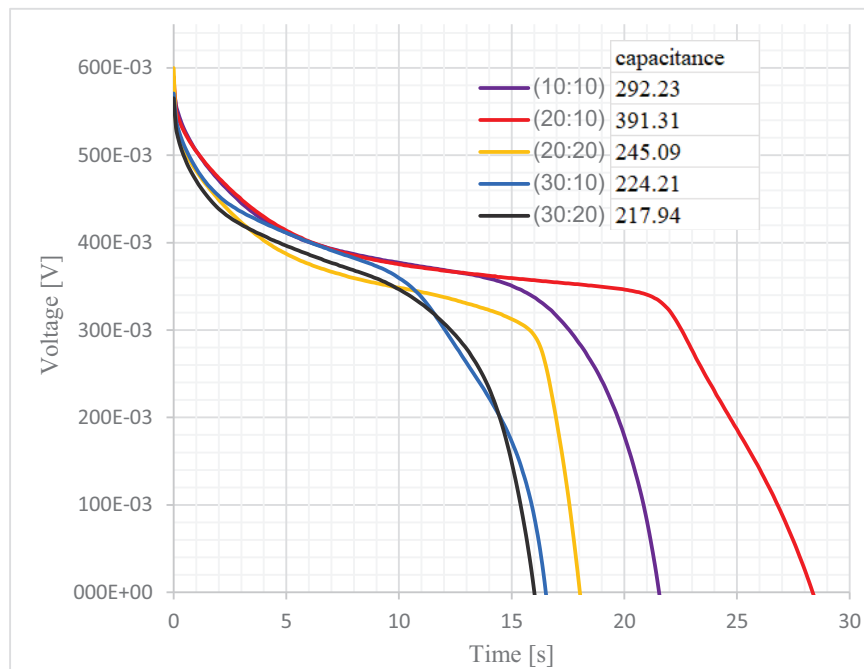


شکل ۱. منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) پوشش ابرخازنی سولفید سدیم در نسبت‌های زمان غوطه‌وری مختلف

در این میان، نمونه با زمان غوطه‌وری ۱۰:۲۰ بیشترین جریان پیک و مساحت زیر منحنی را داراست که بیانگر ظرفیت ویژه بالاتر آن است. نمونه ۲۰:۲۰ نیز عملکردی نزدیک به نمونه بهینه داشت، اما به دلیل کاهش وضوح پیک‌ها و افت جریان، انتخاب نهایی به نفع نمونه ۱۰:۲۰ انجام شد. همچنین منحنی‌های شارژ-دشارژ (GCD) تمامی نمونه‌ها در بازه‌ی پتانسیلی ۰ تا ۶۵۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl با دانسیته جریان ۱۰ آمپر بر گرم مورد مقایسه قرار گرفتند که در این میان، نمونه‌ی ۱۰:۲۰ با زمان دشارژ حدود ۳۰ ثانیه و ظرفیت ویژه‌ی ۳۹۱/۳۱ فاراد بر گرم، عملکرد بهتری نسبت به سایر نمونه‌های مورد بررسی نشان داد (شکل ۲)؛ محاسبات ظرفیت با استفاده از رابطه‌ی شماره ۲ انجام شد که  $C_{sp}$ ،  $t$ ،  $I$ ،  $m$  و  $\Delta V$  به ترتیب ظرفیت ویژه [فاراد بر گرم]، شدت جریان [آمپر]، زمان [ثانیه]، وزن [گرم] و بازه پتانسیلی [میلی‌ولت] می‌باشد.

$$C_{sp} = \frac{I \times t}{m \times \Delta V} \quad (2)$$

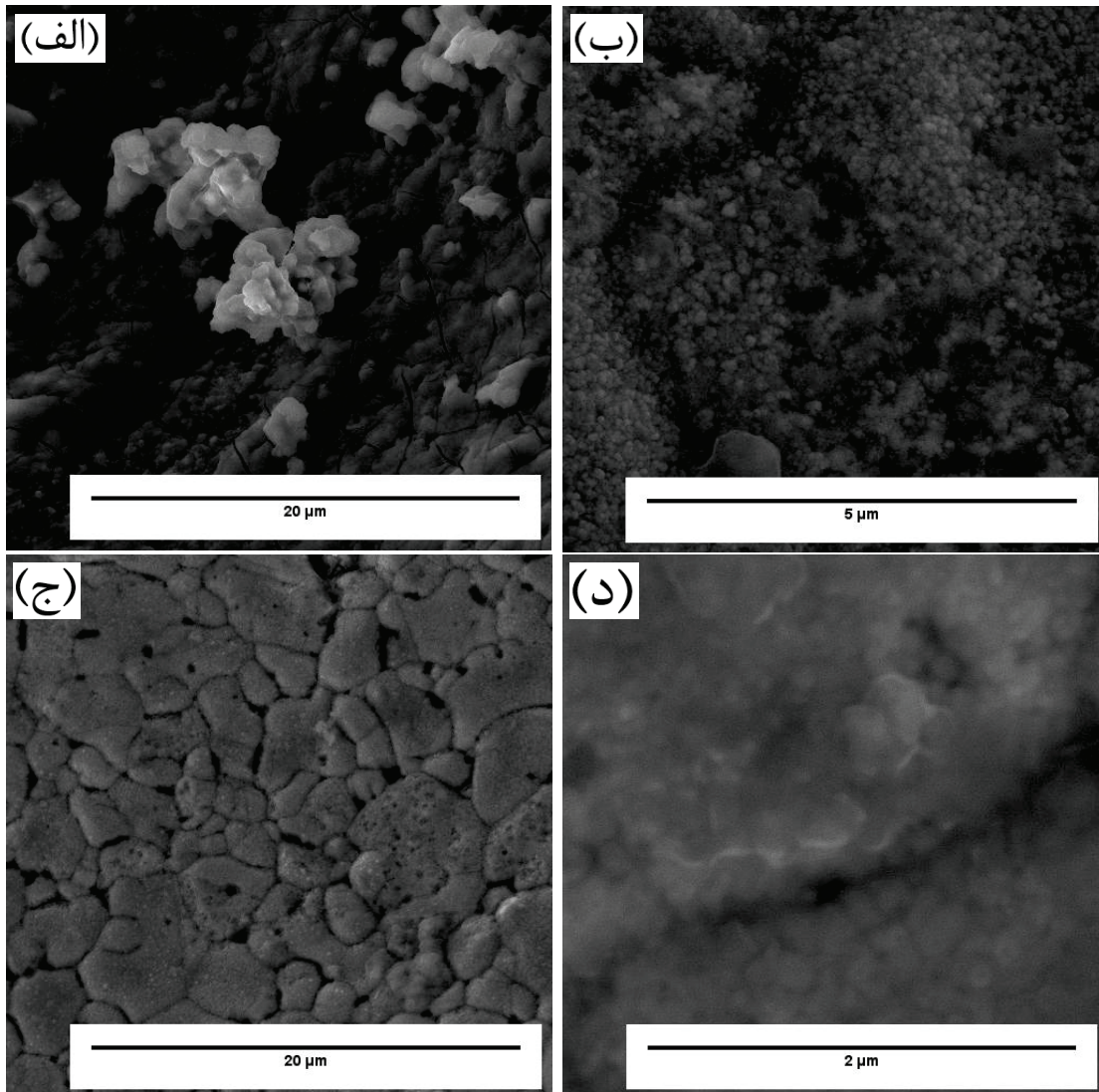
مقادیر به‌دست‌آمده برای نمونه‌های ۱۰:۱۰، ۲۰:۲۰، ۱۰:۳۰ و ۲۰:۳۰ به ترتیب برابر با ۳۹۱/۳۱، ۲۴۵/۰۹، ۲۲۴/۲۱ و ۲۱۷/۹۴ فاراد بر گرم بودند.



شکل ۲. منحنی‌های شارژ-دشارژ همه نمونه‌ها در زمان‌های غوطه‌وری مختلف و جدول ظرفیت هر یک از نمونه‌ها

تصاویر میکروسکوپی سطح پوشش‌ها (شکل ۳) دو نوع مورفولوژی غالب را نشان دادند: حالت اول، پوشش یکنواخت با ذرات نانومتری که یا به‌صورت همگن کل سطح را پوشانده‌اند، یا در نواحی مرزخانه‌ای که به‌واسطه خاصیت اسیدی محلول دچار خوردگی موضعی شده‌اند، رسوب کرده‌اند. حالت دوم، تجمعات موضعی با ذرات درشت میکرونی است که به‌صورت غیر یکنواخت در سطح زیرلایه ظاهر شده‌اند. بررسی نمونه‌های بیشتر نشان داد که پوشش‌های یکنواخت نانومتری رفتار ابرخازنی بهتری نسبت به پوشش‌های درشت‌دانه دارند. زیرا با افزایش ضخامت پوشش و تشکیل ذرات بزرگ‌تر، مسیرهای نفوذ یون‌ها به سطح‌های فعال و تخلخل‌های ساختاری در مراحل شارژ و دشارژ محدود شده و منجر به افت ظرفیت می‌شود.

بطور کلی، سولفید کروم با ویژگی‌های شبه‌خازنی پایدار، ساختار متخلخل و رفتار شبه‌برگشت‌پذیر الکتروشیمیایی، گزینه‌ای مناسب برای پژوهش‌های آینده در زمینه ابرخازن‌ها محسوب می‌شود و می‌تواند در قالب پوشش کامپوزیتی با مواد فعال کربنی، عملکرد الکتروشیمیایی بهتری از خود نشان دهد.



شکل ۳. تصاویر FE-SEM از پوشش‌های سولفید کروم ایجادشده در سطح فوم نیکل در بزرگنمایی‌های مختلف: (الف) ساختار سطحی با ذرات درشت و تجمع‌یافته در بزرگنمایی 5kx، (ب) پوشش یکنواخت با ذرات نانومتری در سراسر سطح در بزرگنمایی 20kx؛ (ج و د) نمایی از مناطق خورده‌شده در نواحی مرزدانه‌ای، شامل ذرات ریز یکنواخت رسوب‌کرده بر سطح و مرزدانه‌ها، به ترتیب در بزرگنمایی‌های 5kx و 50kx



## ۴- مراجع

- 1- A. Kalair, N. Abas, M. S. Saleem, A. R. Kalair, and N. Khan, "Role of energy storage systems in energy transition from fossil fuels to renewables", *Energy Storage*, 3, e135. <https://doi.org/10.1002/est2.135>
- 2- R. Yogamalar N, K. Sharma, and P. Muhammed Shafi, "An overview, methods of synthesis and modification of carbon-based electrodes for supercapacitor", *Energy Storage*, 2022, 105727. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105727>
- 3- C. Ugbo, A. C. Nkele, A. Agbogu, A. B. C. Ekwealor, M. Maaza, R. U. Osuji, and F. I. Ezema, "Synthesis and Characterization of SILAR-Deposited Leaf-Like Copper Sulphide Films", *Research Square*, Preprint, 2021. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-440771/v1>
- 4- H. Wang, L. Tian, X. Zhao, M. Ali, K. Yin, and Z. Xing, "In situ growth MoS<sub>2</sub>/NiS composites on Ni foam as electrode materials for supercapacitors", *Materials Today Communications*, 33, 105041. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105041>
- 5- B. Pandit, P. Nikam, and M. Ubaidullah, "Well-Controlled Nanostructured Growth: Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction", *Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Production and Storage*, Springer, 2025, Chapter 3. [https://doi.org/10.1007/978-981-99-0961-2\\_3](https://doi.org/10.1007/978-981-99-0961-2_3)



## تأثیر مواد گانگ و بازیسیته بر احیاءپذیری گندله شرکت معدنی و صنعتی گل گهر

محمد فرهمند<sup>۱</sup>، حسین آقاجانی<sup>۲</sup>، شایان بابایی<sup>۳</sup>، محمدباقر بارزبان<sup>۴</sup>، معین معماریان<sup>۵</sup>، حسین زیدآبادی<sup>۶</sup>

۱- کاندید دکتری مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- دانشیار مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران

۳- کارشناس ارشد مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران

۴- پژوهشگر ارشد تحقیقات و فناوری شرکت معدنی و صنعتی گل گهر سیرجان

۵- پژوهشگر تحقیقات و فناوری شرکت معدنی و صنعتی گل گهر سیرجان

۶- پژوهشگر تحقیقات و فناوری شرکت معدنی و صنعتی گل گهر سیرجان

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: Mohammad\_Farahmand@metaleng.iust.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش، تأثیر ترکیب فازهای گانگ و بازیسیته بر رفتار احیاء گندله‌های سنگ آهن در اتمسفرهای میدرکس بررسی شد. سه نمونه گندله با بازیسیته‌های مختلف (۰/۷۷، ۰/۹۷ و ۰/۵۶) تحت آزمون‌های وزن‌سنجی گرمایی (TGA) در محدوده دمایی ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ °C ارزیابی شدند. نتایج نشان داد که نمونه با بازیسیته کمتر (۰/۵۶) اگرچه به دلیل تخلخل بالا سریع‌ترین نرخ احیا را داشت، اما دچار تخریب ساختاری شد. در مقابل، نمونه با بازیسیته ۰/۷۷ تعادل بهینه‌ای میان احیاءپذیری و استحکام مکانیکی از خود نشان داد. آنالیزهای فازی و ریزساختاری نیز تشکیل کامل فاز آهن فلزی و نقش فازهای سیلیکاتی در پایداری گندله را تایید نمودند.

کلمات کلیدی: گندله سنگ آهن، احیاء مستقیم، بازیسیته، گاز میدرکس

### ۱- مقدمه

فرایند میدرکس (MIDREX) به عنوان پرکاربردترین فناوری احیا مستقیم در جهان، سهمی حدود ۶۰ درصد از تولید جهانی آهن اسفنجی را به خود اختصاص داده است [۱]. این فرایند در یک کوره شفت جریان متقابل عمل می‌کند که در آن گندله‌های اکسید آهن از بالا وارد شده و توسط جریان گاز احیاکننده داغ که از پایین به بالا حرکت می‌کند، احیا می‌شوند [۲]. گاز فرایندی در این سیستم، مخلوطی از  $H_2$  و  $CO$  است که معمولاً از ریفرمینگ گاز طبیعی به دست می‌آید. برخلاف احیاء هیدروژنی خالص، حضور  $CO$  در گاز میدرکس نقش دوگانه‌ای ایفا می‌کند. از یک سو،  $CO$  به عنوان عامل احیاکننده در حذف اکسیژن مشارکت دارد و از سوی دیگر، منبع اصلی برای کربن‌دهی به محصول نهایی است. واکنش‌های کربن‌دهی، مانند  $Fe_{(s)} + 6CO_{(g)} \rightarrow Fe_3C_{(s)} + CO_{2(g)}$ ، منجر به تشکیل کاربید آهن می‌شود که برای بهبود بازدهی ذوب در کوره قوس الکتریکی ضروری است [۳]. مطالعات نشان داده‌اند که اگرچه نفوذپذیری  $CO$  کمتر از هیدروژن است، اما پتانسیل احیایی آن در دماهای پایین‌تر ترمودینامیک پایداری دارد [۴].

یکی از چالش‌های کلیدی در استفاده از گاز میدرکس، حساسیت بالای آن به ترکیب کانی‌شناسی و فازهای گانگ موجود در گندله است. تحقیقات نشان می‌دهند که حضور ناخالصی‌هایی مانند  $SiO_2$  در اتمسفر حاوی  $CO$  می‌تواند منجر به تشکیل فازهای دیرگداز و کم‌ذوب نظیر فایالیت ( $Fe_2SiO_4$ ) شود. این فازها با مسدود کردن حفرات و ایجاد لایه‌های متراکم در اطراف دانه‌های ووستیت، نفوذ گاز  $CO$  را دشوارتر کرده و سرعت احیا را در مراحل پایانی به شدت کاهش می‌دهند [۵]. علاوه بر محدودیت‌های نفوذ، اتمسفر میدرکس پتانسیل ایجاد تورم در گندله‌ها را دارد. سازوکار احیا توسط  $CO$  تمایل به ایجاد ویسکرها آهنی و رشد ناهمسانگرد دانه‌های آهن دارد که می‌تواند منجر به افزایش حجم داخلی و تضعیف پیوندهای بین‌ذره‌ای شود. این پدیده، به‌ویژه در گندله‌هایی با استحکام اولیه پایین یا بازیسیته نامناسب، می‌تواند باعث تخریب ساختاری و تولید ریزدانه در کوره شود [۱].



با توجه به پیچیدگی‌های رفتار احیایی در حضور مخلوط گازی  $H_2/CO$  و تأثیر متقابل فازهای گانگ بر سینتیک و استحکام، این پژوهش به بررسی تجربی رفتار گندله‌های صنعتی با بازیسته‌های مختلف در اتمسفر شبیه‌سازی شده میدرکس می‌پردازد تا شرایط بهینه برای تعادل میان احیاپذیری و پایداری ساختاری تعیین شود.

## ۲- روش پژوهش

در این پژوهش، سه نمونه گندله پخته‌شده صنعتی با ترکیب شیمیایی و خواص فیزیکی متفاوت انتخاب شدند تا تأثیر بازیسته و چگالی بر رفتار احیایی بررسی شود. مشخصات شیمیایی و فیزیکی این نمونه‌ها شامل درصد اکسیدهای اصلی ( $MgO$ ،  $CaO$ ،  $Al_2O_3$  و  $SiO_2$ )، بازیسته، استحکام فشاری سرد و چگالی توده در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی گندله خام و بازیسته، CCS و چگالی بعد از پخت آن

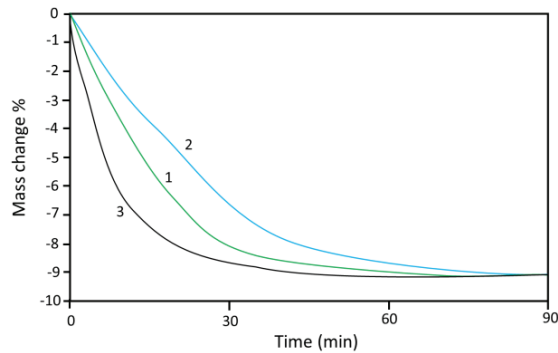
نام نمونه	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$	$MgO$	بازیسته	CCS	چگالی توده
۱	۲/۲۳	۰/۳۴	۰/۵	۱/۴۷	۰/۷۷	۲۷۹	۲/۱۲
۲	۱/۸۸۵	۰/۴۷۵	۰/۵۸۵	۱/۶۹۵	۰/۹۷	۲۱۳	۲/۱۸
۳	۲/۹۲	۰/۶۱	۰/۵	۱/۴۷	۰/۵۶	۲۳۷	۲/۰۹

به منظور شبیه‌سازی دقیق شرایط کوره میدرکس، از مخلوط گازی سنتزی شامل  $H_2$  و  $CO$  با نسبت مولی  $H_2/CO$  برابر با ۱/۷ استفاده شد. گازهای خالص  $H_2$  و  $CO$  از کپسول‌های استاندارد تأمین شده و نرخ جریان آن‌ها توسط کنترل‌کننده‌های جریان جرمی کالیبره شده تنظیم شد. دبی حجمی  $H_2$  بر  $170 \text{ ml/min}$  و دبی حجمی  $CO$  بر  $100 \text{ ml/min}$  تثبیت شد.

رفتار احیای گندله‌ها با استفاده از روش وزن‌سنجی گرمایی (TGA) در کوره لوله‌ای افقی مورد ارزیابی قرار گرفت. نمونه‌ها تحت اتمسفر شبیه‌سازی شده میدرکس در دمای ثابت  $850^\circ C$  قرار گرفتند. تغییرات لحظه‌ای وزن نمونه ناشی از حذف اکسیژن، به صورت پیوسته ثبت شد تا منحنی‌های نرخ احیا و کسر احیا ترسیم شوند. برای نمونه بهینه آزمایش‌های تکمیلی در سه دمای  $800$ ،  $900$  و  $1000^\circ C$  انجام شد تا سینتیک واکنش در دماهای مختلف مقایسه شود. پس از اتمام فرایند احیا، نمونه‌ها تحت جریان گاز خنثی خنک شدند و سپس جهت بررسی تغییرات ساختاری و فازی مورد آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) قرار گرفتند.

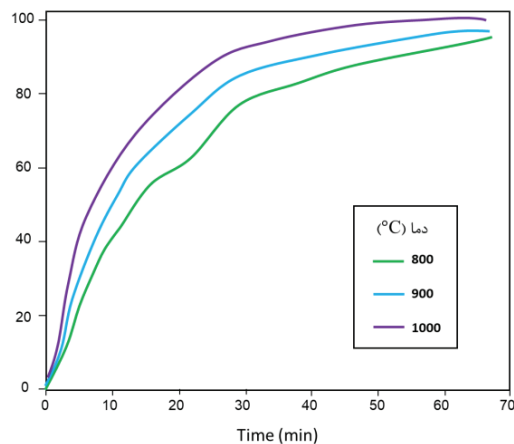
## ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

رفتار احیای گندله‌ها در اتمسفر شبیه‌سازی شده میدرکس ( $H_2/CO$  برابر با ۱/۷) با استفاده از آنالیز TGA در دمای  $850^\circ C$  بررسی شد. نمودارهای کاهش جرم در شکل ۱ نشان می‌دهند که سینتیک احیا در هر سه نمونه از الگوی کلاسیک واکنش‌های گاز-جامد پیروی می‌کند؛ به طوری که سرعت واکنش در دقایق اولیه به دلیل در دسترس بودن سطح واکنش‌پذیر اکسیدها بالا بوده و به تدریج با تشکیل لایه محصول و حاکم شدن مکانیزم نفوذ، کاهش می‌یابد.



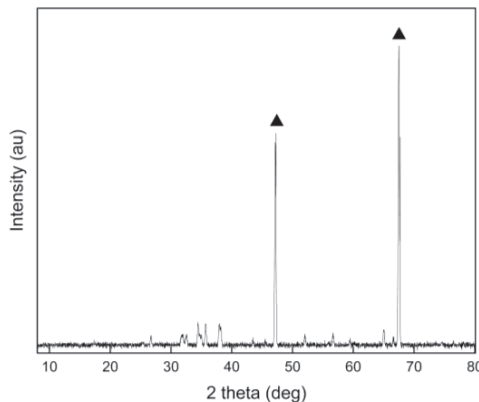
شکل ۱- کاهش جرم سه نمونه گندله در طول فرآیند احیا در دمای ۸۵۰°C در محیط میدرکس.

مقایسه منحنی‌های احیا نشان می‌دهد که نمونه ۳ (با کمترین بازیسیته ۰/۵۶) سریع‌ترین نرخ کاهش وزن و بالاترین درجه احیا را تجربه کرده است. این رفتار را می‌توان به تخلخل بالاتر و چگالی کمتر این نمونه نسبت داد که نفوذ گازهای احیاکننده را به درون حفرات تسهیل می‌کند. در مقابل، نمونه ۲ (با بیشترین بازیسیته ۰/۹۷) کندترین سینتیک را از خود نشان داد که ناشی از ساختار متراکم‌تر و احتمالاً تشکیل فازهای فریت کلسیم در حین پخت است که مسیرهای نفوذ را مسدود می‌کند. نمونه ۱ (بازیسیته ۰/۷۷) رفتاری میانه و متعادل از خود نشان داد.



شکل ۲- روند احیای گندله نمونه ۱ با بازیسیته ۰/۷۷ در دماهای مختلف.

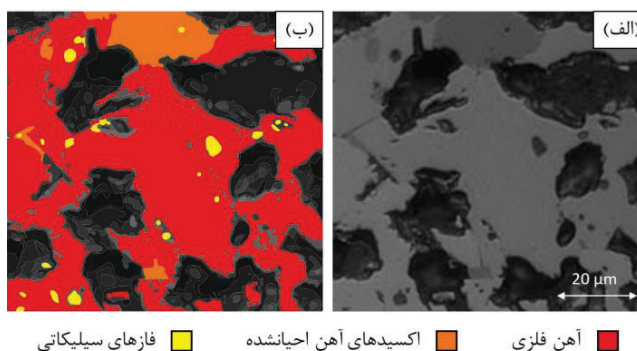
در طی این پژوهش، در نمونه ۳ ناپایداری ساختاری مشاهده شد. اگرچه این نمونه بالاترین سرعت احیا را داشت، اما پس از اتمام فرآیند در اتمسفر میدرکس، دچار ترک‌های عمیق و خردشدگی شد. این پدیده را می‌توان به تنش‌های ناشی از تغییر حجم سریع در حضور گاز CO و فقدان فازهای پیونددهنده کافی به دلیل بازیسیته پایین نسبت داد. در مقابل، نمونه ۱ علیرغم سرعت احیای کمتر نسبت به نمونه ۳، استحکام ساختاری خود را حفظ نمود که نشان‌دهنده نقش حیاتی تنظیم بازیسیته در حفظ یکپارچگی گندله در طول فرآیند میدرکس است.



شکل ۳- نمودار XRD گندله نمونه ۱ احیا شده.

بررسی رفتار احیای نمونه ۱ به‌عنوان نمونه بهینه در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰°C در شکل ۲ نشان داد که دما تأثیر چشمگیری بر پیشرفت واکنش دارد. در دمای ۱۰۰۰°C، درجه احیا در کمتر از ۶۰ دقیقه به نزدیک ۱۰۰ درصد رسید، در حالی که در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، این مقدار به حدود ۹۳ درصد محدود شد. افزایش دما با تأمین انرژی فعال‌سازی واکنش‌های شیمیایی و همچنین افزایش ضریب نفوذ گاز در لایه محصول (آهن فلزی)، گلوگاه‌های سینتیکی را، به‌ویژه در مرحله نهایی تبدیل ووستیت به آهن، برطرف می‌کند.

الگو XRD نمونه ۱ احیا شده در شکل ۳، تشکیل فاز آهن فلزی به عنوان فاز غالب را تأیید کردند. تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه ۱ در شکل ۴، توزیع یکنواخت هسته‌های آهن فلزی را در کنار حفرات نشان می‌دهد. حضور فازهای سیلیکاتی (حاوی Al، Ca، Si) در مرزخانه‌ها مشاهده شده است (نواحی زرد در این فازهای سرباره‌ای که ناشی از گانگ موجود در کنسانتره هستند، اگرچه در مقادیر بالا می‌توانند مانع نفوذ گاز شوند، اما در نمونه ۱ با ایجاد شبکه پیوندی مناسب، مانع از فروپاشی ساختار گندله در حین تورم ناشی از احیا شده‌اند.



شکل ۴- الف) تصویر میکروسکوپی SEM از سطح مقطع گندله نمونه ۱ احیا شده؛ ب) نقشه فازی در ساختار گندله شامل آهن، اکسیدهای آهن احیا شده و فازهای سیلیکاتی موجود.

نمونه با بازیسیته ۰/۷۷ تعادل مطلوبی میان سینتیک احیا و حفظ یکپارچگی فیزیکی این پژوهش به بررسی تجربی رفتار احیای گندله‌های سنگ‌آهن با بازیسیته‌های مختلف در اتمسفر شبیه‌سازی شده میدرکس پرداخت. کاهش بازیسیته منجر به افزایش سرعت احیا می‌شود، اما پایداری مکانیکی گندله را به شدت کاهش می‌دهد. نمونه با بازیسیته ۰/۵۶ علیرغم احیای پذیری سریع، در اتمسفر میدرکس دچار تخریب ساختاری شد.



از خود نشان داد و به عنوان گزینه مناسب برای فرآیند میدرکس شناسایی شد. افزایش دما از ۸۰۰ به ۱۰۰۰°C، زمان لازم برای تکمیل احیا را به‌طور قابل توجهی کاهش داد که بیانگر حاکمیت مکانیزم‌های نفوذی و شیمیایی وابسته به حرارت در مراحل پایانی احیاست. مطالعات ریزساختاری نشان داد که فازهای گانگ سیلیکاتی در صورتی که ترکیب و توزیع مناسبی داشته باشند (مانند نمونه ۱)، نقش مهمی در مهار تورم و حفظ ساختار گندله در حین تغییرات فازی ایفا می‌کنند.

#### ۴- مراجع

- [1] L. Zhao, X. Deng, and H. Zuo, "Research on the reaction behavior of pellets in typical atmospheres of shaft furnaces: Reduction swelling and carbon deposition," *Powder Technol.*, vol. 438, p. 119629, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.powtec.2024.119629.
- [2] A. Shams and F. Moazeni, "Modeling and Simulation of the MIDREX Shaft Furnace: Reduction, Transition and Cooling Zones," *JOM*, vol. 67, no. 11, pp. 2681–2689, Nov. 2015, doi: 10.1007/s11837-015-1588-0.
- [3] E. R. Sabirov, A. Y. Pokolenko, A. M. Bizhanov, I. S. Bersenev, and N. A. Spirin, "Carburization of pellets to a carbon content of more than 4.5% during metallization in shaft furnaces," *Izv. Ferr. Metall.*, vol. 68, no. 5, pp. 461–467, 2025.
- [4] A. Heidari, N. Niknahad, M. Iljana, and T. Fabritius, "A Review on the Kinetics of Iron Ore Reduction by Hydrogen," *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 24, p. 7540, Dec. 2021, doi: 10.3390/ma14247540.
- [5] D. Raabe, "The Materials Science behind Sustainable Metals and Alloys," *Chem. Rev.*, vol. 123, no. 5, pp. 2436–2608, Mar. 2023, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00799.

# Effects of GMAW Mode and Heat Input on the Microstructure and Mechanical Properties of IN718 Fabricated by Wire-Arc Additive Manufacturing

Saeid Rezaei<sup>1</sup>, Farzad Khodabakhshi<sup>1</sup>, Mohammad Habibi Parsa<sup>1</sup>, Mahmoud Nili Ahmadabadi<sup>1\*</sup>  
<sup>1</sup> School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

\*(corresponding author email address: nili@ut.ac.ir)

**Abstract-** This study investigates Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) of Inconel 718 using three Gas Metal Arc Welding (GMAW) modes, conventional MIG, pulsed, and double-pulsed. In addition, the pulsed builds were subjected to solution plus double-aging heat treatment (pulse-HT). The choice of process mode and heat-input (HI) is known to strongly influence bead stability, microstructure, and properties in WAAM-fabricated IN718 [1]. Single-bead walls were deposited on 316L substrates along a linear path, covering a HI range of approximately 0.15–0.45 kJ·mm<sup>-1</sup> through travel-speed adjustment. Process assessment included arc stability, bead geometry, lack-of-fusion defects, hardness, and tensile response.

Low HI caused sporadic lack-of-fusion due to insufficient melting, whereas high HI especially for double-pulsed deposits resulted in excessive bead spreading and heat accumulation [1]. Pulsed GMAW at intermediate HI produced the most stable and uniform beads with sound interlayer bonding. MIG despite its lower energy input, maintained good arc stability and generated relatively finer solidification structures, promoting higher ductility [2].

Average Vickers hardness differed among modes: approximately 310 HV for double-pulse, 260 HV for pulse, and 220 HV for MIG. The highest hardness occurred in pulse-HT samples (~400 HV), attributed to  $\gamma'/\gamma''$  precipitation during solution treatment (~1050 °C) and two-step aging. Such precipitation-driven strengthening has been clearly demonstrated in WAAM IN718 [3]. The lower hardness in MIG aligns with its higher ductility.

Tensile testing confirmed strong process-dependency. As-built pulsed specimens showed moderate strength (UTS ~670 MPa; YS ~330 MPa) and elongation around 40–45%. MIG yielded an advantageous combination of strength and ductility (UTS ~1050 MPa; elongation ~50%). Double-pulsed builds reached intermediate strength (~820 MPa) but lower ductility due to microstructural heterogeneity [2]. Heat-treated pulsed samples exhibited the largest improvement, with UTS exceeding 1.1 GPa and YS near 700 MPa, though elongation dropped to ~20–25%. These results are consistent with the effects of post-build heat treatment on  $\gamma'/\gamma''$  precipitation [3].

Microstructural observations support these mechanical trends. High-HI double-pulse deposits promoted coarse dendrites and Laves phase segregation, encouraging strain localization and reduced ductility [1,2]. Intermediate-HI pulsed deposits displayed balanced dendritic refinement and good interlayer bonding. MIG samples, benefiting from lower HI and faster cooling, exhibited reduced secondary dendrite arm spacing and fewer defects, explaining superior elongation. Pulse-HT samples showed partial dissolution of Laves and extensive  $\gamma'/\gamma''$  precipitation, consistent with the literature [3].

Overall, a practical HI window is identified: HI < 0.20 kJ·mm<sup>-1</sup> increases lack-of-fusion risk, whereas HI > 0.40 kJ·mm<sup>-1</sup> leads to bead spreading and thermal accumulation. The optimal range (0.25–0.35 kJ·mm<sup>-1</sup>) provides stable deposition and high build quality. For maximum strength, pulse-HT is recommended, while as-built MIG is preferable for applications requiring high ductility.

**Keywords** - Heat input, Inconel 718, Process mode, Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM)

## REFERENCES

- [1]. R. M. Kindermann, M. J. Roy, R. Morana, and P. B. Prangnell, "Process response of Inconel 718 to wire + arc additive manufacturing with cold metal transfer," *Mater Des*, vol. 195, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.109031.
- [2]. B. Lan et al., "The influence of microstructural anisotropy on the hot deformation of wire arc additive manufactured (WAAM) Inconel 718," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 823, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.msea.2021.141733.
- [3]. Z. Chen and G. S. Soh, "Microstructure and mechanical properties of Wire Arc Additive Manufactured (WAAM) Inconel 718 parts via post heat treatments," *Mater Today Proc*, vol. 70, pp. 567–573, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.09.592.



## A Multi-Faceted Approach to Boosting the PEC Performance of Liquid Phase Deposited Hematite Photoanodes

Amin Yourdkhani<sup>1\*</sup>, Reza Poursalehi, Seyyed Ali Seyyed Ebrahimi<sup>2</sup>, Narendra Babu Simhachalam<sup>3</sup>, Marjan Saeidi<sup>1</sup>, Reza Montahaei<sup>2</sup>, Niusha Mouchani<sup>1</sup>, Mahdi Rasouli<sup>1</sup>, Fatemeh Parveh<sup>1</sup>, Amir Hoseein Farmhand-Dashtarjandi<sup>1</sup>, and Sahand Dadashi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Materials Engineering Department, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Advanced Magnetic Materials Research Center, School of Metallurgy and Materials, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Department of Physics, Osmania University, Hyderabad 500007, T.S., India

\*(corresponding author email address: a.yourd@modares.ac.ir)

**Abstract-** This presentation reviews recent research on enhancing the photoelectrochemical (PEC) performance of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) photoanodes, primarily fabricated via liquid-phase deposition (LPD), for water splitting. A central and highly effective strategy is the introduction of oxygen vacancies through various post-synthesis treatments. These include flame-treatment using paraffin wax or butane flames, annealing in reducing environments like a graphite bed, and a specific rapid post-annealing process in air. This rapid annealing (e.g., at 80 °C/min) induces oxygen vacancies and surface hydroxyl groups, creating lattice disorder that significantly enhances PEC activity, demonstrating that the thermal processing methodology is critical. These oxygen vacancy-creating treatments enhance the photocurrent density by increasing charge carrier density, as confirmed by Mott-Schottky and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses. Elemental doping is another critical lever for performance improvement. Homogeneous donor doping with Ti, Nb, or Zr enhances conductivity and reduces the optical band gap, with optimal performance typically observed at specific concentrations (e.g., 4% Ti, 4% Zr). A significant advancement beyond homogeneous doping is the concept of gradient Ti-doping, which creates a built-in electric field that suppresses charge recombination, leading to a substantial performance increase over homogeneously doped films. Further performance gains are achieved through surface modification. Passivation with amorphous iron phosphate ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) suppresses surface states, increasing photocurrent density and lowering the onset potential for water oxidation. Similarly, decoration with co-catalysts, particularly cobalt hydroxide ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ), significantly accelerates the oxygen evolution reaction (OER), boosting photocurrent and inducing a cathodic shift in the onset potential. In summary, the PEC performance of LPD synthesized hematite photoanodes can be dramatically enhanced through a multi-faceted approach: engineering the bulk properties via doping and oxygen vacancy creation (through flames, reducing atmospheres, or controlled annealing) to improve charge separation, and modifying the surface with passivation layers or co-catalysts to facilitate the water oxidation kinetics.

### REFERENCES

- [1]. M. Saeidi, A. Yourdkhani, S.A.S. Ebrahimi, R. Poursalehi, "Candle flame-treatment as an effective strategy to enhance the photoelectrochemical properties of Ti-doped hematite thin films", *Journal of Materials Chemistry C*, 8, 11950-11961.
- [2]. R. Montahaei, S.A. Seyyed Ebrahimi, A. Yourdkhani, R. Poursalehi, "Photoelectrochemical properties of butane flame-treated niobium-doped hematite thin films grown by the liquid-phase deposition method", *Journal of Alloys and Compounds*, 894, 162428.
- [3]. N. Mouchani, A. Yourdkhani, R. Poursalehi, "Photoelectrochemical properties of butane reduced flame-treated Zr-doped hematite thin films" 105, 5274-5284.
- [4]. M. Rasouli, A. Yourdkhani, R. Poursalehi, "Photoelectrochemical properties of gradient Ti-doped hematite thin films prepared by liquid phase deposition", 142, 106476.
- [5]. F. Parveh, A. Yourdkhani, R. Poursalehi, "Surface passivation of hematite photoanodes using iron phosphate", 47, 15588-15598.
- [6]. A.H. Farahmand-Dashtarjandi, A. Yourdkhani, R. Poursalehi, N.B. Simhachalam, "Post-annealing of hematite films: The changes in surface chemistry, lattice dynamics, and photoelectrochemical properties", *Journal of Alloys and Compounds*, 962, 171122.
- [7]. N. Mouchani, A.H. Farahmand-Dashtarjandi, A. Yourdkhani, R. Poursalehi, N.B. Simhachalam, "Oxygen vacancy modulation of hematite thin films using annealing in graphite bed for photoelectrochemical applications", *Surfaces and Interfaces*, 42, 103456.
- [8]. S. Dadashi Radvar, A. Yourdkhani, R. Poursalehi, A facile route for decoration of hematite photoanodes by transition metal hydroxide co-catalysts, *Journal of the American Ceramic Society*, 107, 5178-5189.
- [9]. [5]. F. Parveh, A. Yourdkhani, R. Poursalehi, "Photoelectrochemical properties of single-grain hematite films grown by electric-field-assisted liquid phase deposition", *Dalton Transactions*, 51, 17255-17262.

## بهبود عملکرد حرارتی سطح مسی در جوشش استخری زیرسرد با اعمال پوشش نازک SiO<sub>x</sub> به روش پلاسما سرد اتمسفری.

حمید رضا محمدی سیجانی<sup>۱</sup>، بهناز همراهی<sup>۲</sup>، رضا طبرزدی<sup>۳</sup>

۱- دکتری مهندسی هسته ای، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

۲- دکتری مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی

۳- دکتری مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مقاله: (mohamadihamid131@yahoo.com.)

### چکیده

در این پژوهش، عملکرد حرارتی سطح مسی پوشش داده شده با لایه نازک آب دوست شبه SiO<sub>x</sub> توسط پلاسما سرد اتمسفری در شرایط جوشش استخری زیرسرد به صورت تجربی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌های جوشش نشان داد که اعمال پوشش پلاسما موجب افزایش قابل توجه ضریب انتقال حرارت (HTC) نسبت به سطح لخت شده است. در دو سطح مختلف زیرسردی، مقدار HTC به طور متوسط ۴۲ درصد افزایش یافت که بیانگر بهبود چشمگیر پایداری انتقال حرارت و به تعویق افتادن نقطه خشکی سطح است. تحلیل‌های ریزساختاری و شیمیایی سطح نشان داد که این بهبود عملکرد با تغییرات ایجاد شده در ترکیب شیمیایی سطح، افزایش خیس‌شوندگی و اصلاح ساختار ریزمقیاس مرتبط است. همچنین نتایج آزمون‌های متوالی جوشش/سردسازی حاکی از آن است که عملکرد حرارتی سطح پوشش داده شده پایدار بوده و پس از سه چرخه متوالی، افت محسوسی در HTC مشاهده نشد.

کلمات کلیدی: جوشش استخری زیرسرد، پلاسما، پوشش آب دوست، ضریب انتقال حرارت (HTC)

### ۱- مقدمه

جوشش یکی از مؤثرترین مکانیزم‌های انتقال حرارت در سامانه‌های با شار حرارتی بالا به‌شمار می‌رود و نقش کلیدی در ایمنی و عملکرد تجهیزات پیشرفته، به‌ویژه در صنعت هسته‌ای ایفا می‌کند. در بسیاری از شرایط بهره‌برداری و سناریوهای گذرا در راکتورهای تحت فشار، فرایند انتقال حرارت تحت شرایط جوشش انجام می‌شود. از آنجا که نیروگاه‌های هسته‌ای سهم قابل توجهی در تأمین برق کم‌کربن جهان دارند، افزایش حد شار بحرانی حرارتی (CHF) در این رژیم، مستقیماً منجر به افزایش چگالی توان و بهبود حاشیه ایمنی در برابر حوادثی نظیر LOFA و LOCA می‌شود [۱]. مطالعات متعددی نشان داده‌اند که مکانیزم‌های ناپایداری لایه مایع و تشکیل لایه بخار در جوشش زیرسرد تفاوت‌های اساسی با جوشش اشباع دارد [۲].

در سال‌های اخیر، توسعه پوشش‌های میکرو/نانوساختار روی سطوح انتقال حرارت به‌عنوان یکی از راهکارهای مؤثر برای افزایش CHF در جوشش زیرسرد مورد توجه گسترده قرار گرفته است. Kandlikar و همکاران [۳] نشان دادند که بهبود خیس‌شوندگی سطح می‌تواند آستانه CHF را به‌طور محسوسی افزایش دهد. Kim و Mudawar [۴] نیز گزارش کردند که ساختارهای نانومتخلخل موجب تأخیر در وقوع Dryout و افزایش پایداری بازترشوندگی در شرایط زیرسرد می‌شوند. همچنین، Chu و همکاران با استفاده از سطوح نانوساختار، افزایش بیش از ۶۰ درصدی HTC را در جوشش زیرسرد گزارش کردند.

مطالعات مختلف نشان می‌دهند که پوشش‌های مبتنی بر سیلیکون و اکسید سیلیکون به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی مطلوب، عملکرد مناسبی در شرایط جوشش زیرسرد از خود نشان می‌دهند [۵]. Das و همکاران [۶] گزارش کردند که پوشش‌های Si و SiO<sub>x</sub> نه تنها موجب افزایش HTC می‌شوند، بلکه پایداری خوبی در آزمون‌های بلندمدت از خود نشان

می‌دهند. با این حال، بررسی هم‌زمان افزایش CHF و پایداری سطح در سیکل‌های متوالی جوشش زیرسرد هنوز در ادبیات پژوهش به صورت محدود گزارش شده است.

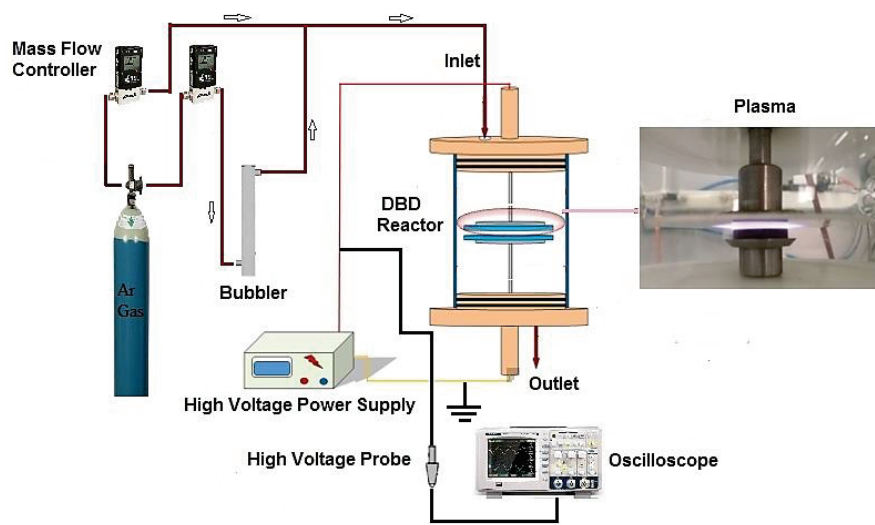
در پژوهش حاضر، یک پوشش هیدروفیلیک شبه  $\text{SiO}_x$  به وسیله پلاسما سرد تخلیه سد دی‌الکتریک جوی (DBD) و با استفاده از پیش‌ماده HMDSO بر روی زیرلایه مس ایجاد شد. تمامی آزمون‌های انتقال حرارت صرفاً در شرایط جوشش زیرسرد انجام گرفت و عملکرد سطح پوشش‌دار تنها با سطح لخت در همین رژیم مقایسه شد. ویژگی‌های مورفولوژیکی، ترکیب شیمیایی و خیس‌شوندگی سطح به ترتیب با SEM، EDX و زاویه تماسی بررسی گردید. همچنین، پایداری پوشش در چندین سیکل متوالی جوشش زیرسرد با زمان یکسان ارزیابی شد که نتایج، حفظ پایدار خواص سطحی و بهبود قابل توجه HTC را تأیید می‌کند.

## ۲- روش پژوهش

### ۲-۱- پردازش پلاسما

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، سامانه پلاسما از نوع تخلیه سد دی‌الکتریک (DBD) شامل دو الکتروود فولادی دایره‌ای به قطر ۲ سانتی‌متر با فاصله ۱ میلی‌متر درون یک محفظه شیشه‌ای است. الکتروود بالایی به منبع ولتاژ متناوب با فرکانس ۲۰.۵ کیلوهرتز متصل بوده و الکتروود پایینی از طریق یک خازن به زمین متصل شده است. اندازه‌گیری ولتاژ اعمالی توسط اسیلوسکوپ و پراب ولتاژ بالا انجام شد. فرآیند پلاسما در توان متوسط ۲ وات و ولتاژ ۲.۱ کیلوولت صورت گرفت. نمونه‌های مسی پس از پولیش و شست‌وشو با استون و آب مقطر، روی الکتروود پایینی قرار گرفتند. برای حذف کامل اکسیژن، محفظه چندین بار تخلیه و با گاز آرگون پر شد.

فرآیند ایجاد پوشش در دو مرحله انجام گرفت. در مرحله نخست، پلیمریزاسیون پلاسما با استفاده از مخلوط آرگون و بخار HMDSO با غلظت ۵۰۰۰ ppm به مدت ۱۴ دقیقه انجام شد و یک لایه نازک اولیه روی سطح مس تشکیل گردید. در مرحله دوم، این لایه به مدت ۱۰ دقیقه تحت پلاسمای خالص آرگون قرار گرفت تا سطح به حالت فوق‌آبدوست تبدیل شود. دبی گاز در هر دو مرحله برابر ۴۴۰ ml/min ثابت نگه داشته شد.

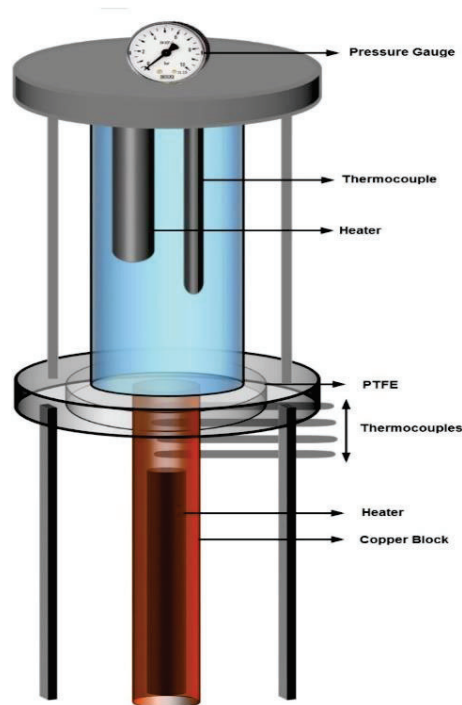


شکل ۱- نمودار شماتیک راکتور پلاسما مورد استفاده برای پلیمریزاسیون پلاسما و فعال‌سازی پلاسما.

## ۲-۲- دستگاه جوشش استخری

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، دستگاه جوشش استخری شامل چهار بخش اصلی محفظه آزمایش، سیستم گرمایش، سامانه کنترل دمای سیال و سیستم دریافت داده‌ها است. محفظه آزمایش از جنس پلکسی‌گلاس استوانه‌ای با ارتفاع ۲۳۰ میلی‌متر و قطر خارجی ۸۰ میلی‌متر ساخته شده و نمونه روی کف آن قرار می‌گیرد. دمای سیال کاری توسط یک سیستم ترموستاتیک در زیرسرد ( $80^{\circ}\text{C}$ ) تنظیم می‌شود که متناظر با مقادیر فوق‌گرما زیرسردی  $\Delta T_{\text{sub}} 15$  درجه سانتی‌گراد است. سیستم کنترل دما شامل کوپل مسی، حمام آب، گرم‌کن ۲۰۰ وات، ترموکنترلر و پمپ سیرکولاسیون می‌باشد. سیال کاری مورد استفاده آب دیونیزه با TDS برابر ۴۰ ppm است.

سیستم ثبت داده شامل چهار ترموکوپل نوع K و یک رایانه است که دمای بلوک مسی را با دقت ۰.۱ کلوین و حساسیت حدود ۴۱ میکروولت بر درجه اندازه‌گیری می‌کند. اطلاعات دمایی پس از گذشت ۱۵ دقیقه و رسیدن به حالت پایا ثبت می‌شوند. سیستم گرمایش نیز از یک المنت با توان بیشینه ۱۸۰۰ وات و یک اتوترانس برای تنظیم ولتاژ تشکیل شده است که امکان اعمال شارهای حرارتی مختلف را فراهم می‌کند.



شکل ۲- شماتیک دستگاه جوشش استخری.

## ۲-۳- اندازه‌گیری

می‌توان بیان کرد که به دلیل عایق کاری مناسب بلوک مسی، انتقال حرارت در راستای شعاعی بسیار کم بوده و قابل صرف‌نظر است. بنابراین، شار حرارتی  $q$  را می‌توان با استفاده از قانون فوریه و به صورت یک‌بعدی در راستای محوری محاسبه کرد. در این رابطه، فاصله‌های  $\Delta X_1 = \Delta X_2 = 0.6$  سانتی‌متر و  $\Delta X_3 = 1.3$  سانتی‌متر نشان‌دهنده‌ی فاصله‌ی میان ترموکوپل‌ها هستند و  $K$  رسانندگی حرارتی مس است.

$$q = \frac{1}{3}(K) \left[ \left( \frac{T_4 - T_3}{\Delta X_1} \right) + \left( \frac{T_3 - T_2}{\Delta X_2} \right) + \left( \frac{T_2 - T_1}{\Delta X_3} \right) \right] \quad (1)$$

دمای سطح، که به‌عنوان دمای واقعی سطح جوشش در نظر گرفته می‌شود، با استفاده از رابطه‌ی ۲ محاسبه می‌شود. در این معادله،  $X_{cu} = 0.5$  سانتی‌متر فاصله‌ی میان بلوک مسی و سطح،  $X_{surf} = 0.35$  سانتی‌متر ضخامت سطح جوشش، و  $R = 5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ K/W}$  مقاومت حرارتی تماس را نشان می‌دهند.

$$T_s = \left( T_1 - \frac{q \Delta X_{cu}}{K_{cu}} - qR - \frac{q \Delta X_{surf}}{K_{surf}} \right) \quad (2)$$

همچنین، ضریب انتقال حرارت جابجایی (HTC) نیز بر اساس رابطه‌ی ۳ محاسبه می‌شود

$$HTC = \frac{q}{T_s - T_b} \quad (3)$$

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

#### ۳-۱- خصوصیات سطح

برای ارزیابی ویژگی‌های ترشوندگی، زاویه‌ی تماس استاتیک سطح مس لخت و لایه‌های نازک پلاسمایی با استفاده از سیستم تصویربرداری نوری و قطره‌ی ۵ میکرولیتر اندازه‌گیری شد؛ برای هر نمونه حداقل پنج اندازه‌گیری در نقاط مختلف انجام و میانگین گزارش گردید. بررسی مورفولوژی سطوح با میکروسکوپ الکترونی روبشی VEGA3 TESCAN انجام شد و تحلیل غلظت و توزیع عناصر نیز با استفاده از طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس EDX صورت گرفت.

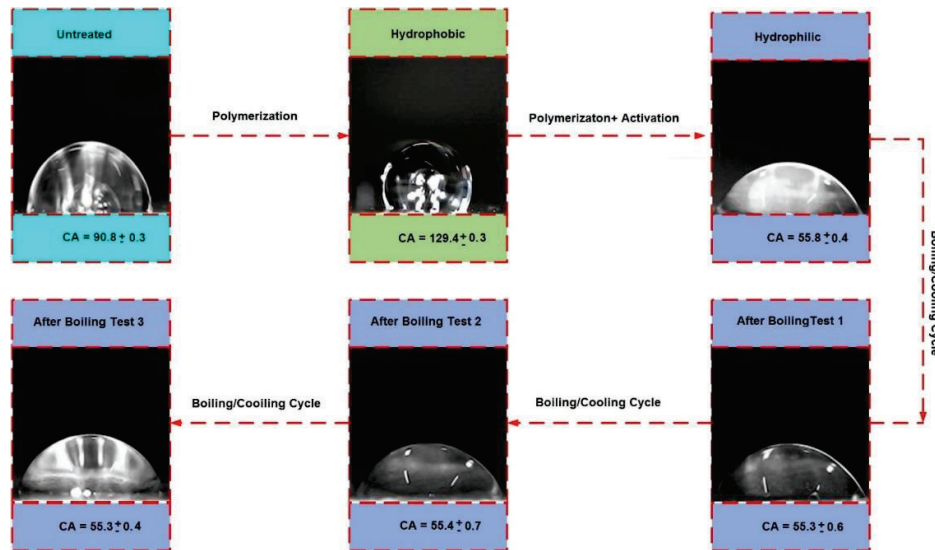
#### ۳-۱-۱- زاویه تماسی

ویژگی‌های ترشوندگی سطوح از طریق اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس استاتیک بررسی شد؛ روشی که شاخص دقیقی از میزان تمایل یک سطح به برهم‌کنش با مایع است. از آنجا که زاویه‌ی تماس تحت تأثیر ترکیب شیمیایی سطح و خواص سیال قرار دارد [۷]، تغییرات آن می‌تواند اطلاعات ارزشمندی درباره‌ی اثر فرایندهای اصلاح سطح ارائه کند. مقادیر زاویه‌ی تماس و تصاویر قطره‌ی آب برای سطح مسی لخت و نمونه‌های پوشش‌داده‌شده با پلاسما در شکل ۳ نمایش داده شده‌اند. همچنین مقادیر زاویه‌ی تماس پس از آزمون‌های جوشش نیز گزارش شده است.

سطح مسی بدون پوشش، ترشوندگی ضعیفی دارد و زاویه‌ی تماس آن حدود ۹۰.۸ درجه اندازه‌گیری شده است. اما پس از مرحله‌ی پلیمریزاسیون پلاسمایی، سطح ماهیت هیدروفوب پیدا می‌کند و زاویه‌ی تماس به حدود ۱۲۹ درجه افزایش می‌یابد؛ نشان‌دهنده‌ی تشکیل یک لایه‌ی کم‌انرژی روی سطح. اعمال مرحله‌ی فعال‌سازی پلاسما موجب وارونگی کامل رفتار

ترشوندگی می‌شود؛ به‌گونه‌ای که سطح هیدروفوب به سطحی کاملاً هیدروفیل تبدیل شده و زاویه ی تماس به حدود ۵۵.۸ درجه کاهش می‌یابد. این تغییر پذیری قابل توجه احتمالاً ناشی از اصلاحات شیمیایی و تغییرات مورفولوژیکی ایجادشده در فیلم پلیمری پس از فعال‌سازی پلاسما است [۸].

همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، سطح هیدروفیل پس از نخستین آزمون جوشش، زاویه ی تماسی برابر با ۵۵.۳ درجه دارد که عملاً با مقدار اولیه یکسان است. علاوه‌براین، حتی پس از سه چرخه ی جوشش/سردسازی نیز زاویه ی تماس تقریباً ثابت باقی می‌ماند که نشان از پایداری ترکیب شیمیایی و ساختار سطحی نمونه دارد. نتایج SEM و EDX ارائه‌شده در بخش‌های بعدی نیز این پایداری مورفولوژیکی و شیمیایی را تأیید می‌کنند.



شکل ۳. زاویه تماس برای سطح مس بدون پوشش، سطح مس پوشش‌داده شده و سطح مس پوشش‌داده شده پس از هر چرخه جوشش/سردسازی.

### ۳-۱-۲- آنالیز SEM و EDX

شکل‌های ۴ تا ۴d نتایج حاصل از تحلیل EDX برای چهار حالت مختلف، شامل سطح مس بدون پوشش، لایه‌ی ایجادشده پس از پلیمریزاسیون پلاسما، نمونه‌ی فعال‌سازی‌شده با پلاسما، و نمونه‌ی قرارگرفته در معرض سه چرخه‌ی جوشش و سرمایش را نمایش می‌دهند. بررسی نتایج نشان می‌دهد که ترکیب غالب لایه‌ی رسوب‌کرده متشکل از عناصر کربن، اکسیژن و سیلیسیم است. این ترکیب با فرآیند معمول پلیمریزاسیون پلاسما، که در آن یونش و برخورد‌های الکترونی موجب شکستن یا فعال‌سازی مونومر HMDSO می‌شود، هم‌خوانی کامل دارد [۹].

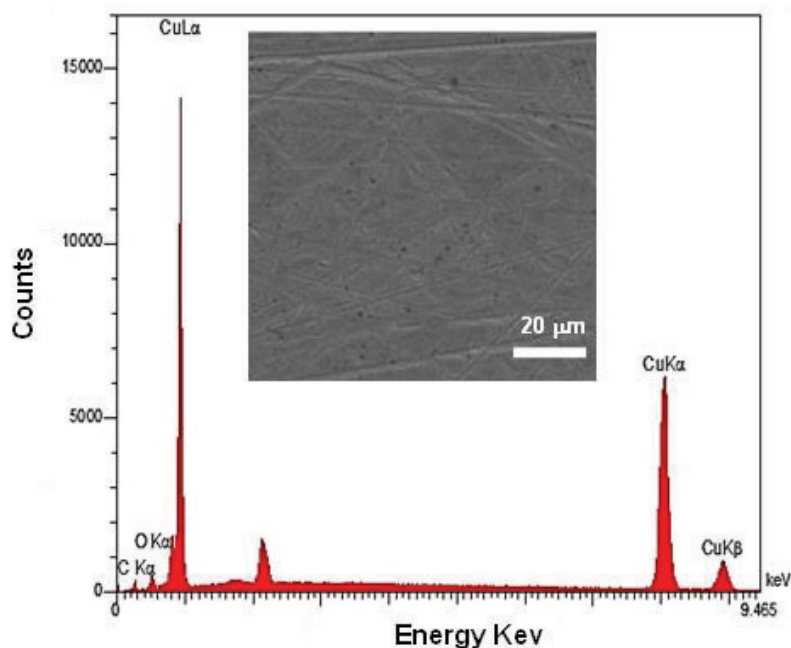
مشاهدات مربوط به مرحله‌ی پلیمریزاسیون نشان می‌دهد که حضور سیلیسیم در لایه‌ی رسوبی افزایش یافته و مقدار اکسیژن نیز بیشتر شده است. این موضوع ناشی از تشکیل یک لایه‌ی شبه  $SiO_x$  بر سطح مس در زمان رسوب‌دهی است [10]. مقایسه‌ی نمونه‌ی پلیمریزاسیون‌شده و نمونه‌ی فعال‌سازی‌شده نشان می‌دهد که پس از اعمال فعال‌سازی، درصد اکسیژن

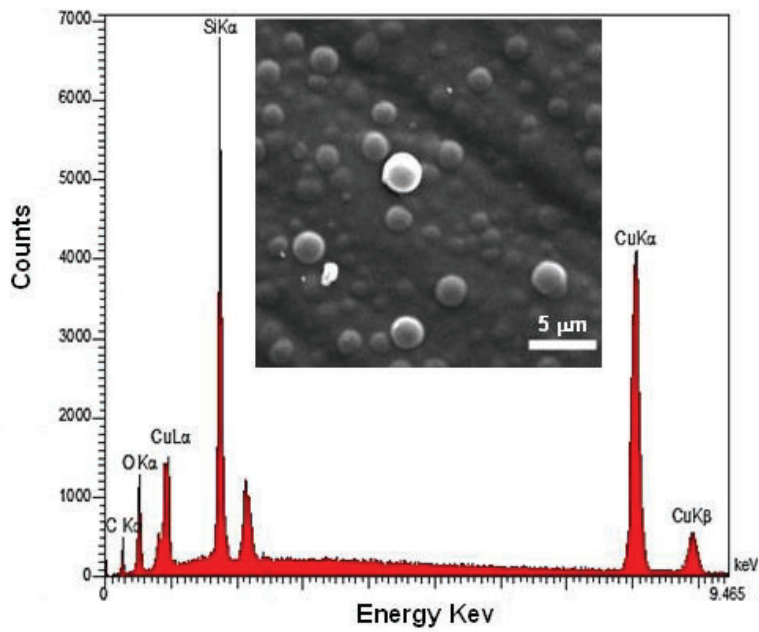
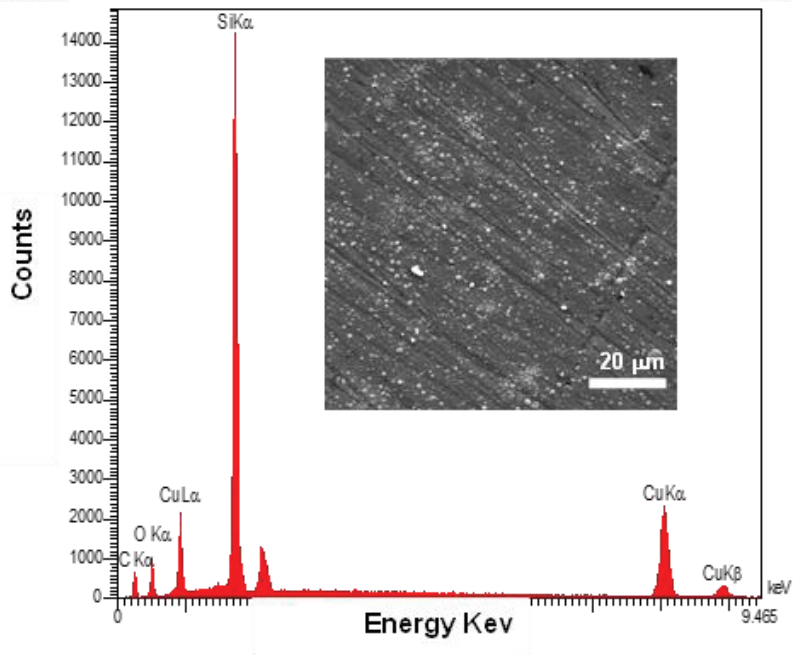
باز هم افزایش یافته است. این افزایش بیانگر ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژنی و تبدیل شدن سطح به یک حالت آب‌دوست‌تر است؛ موضوعی که با نتایج اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس و پژوهش‌های پیشین تطابق دارد [۱۱].

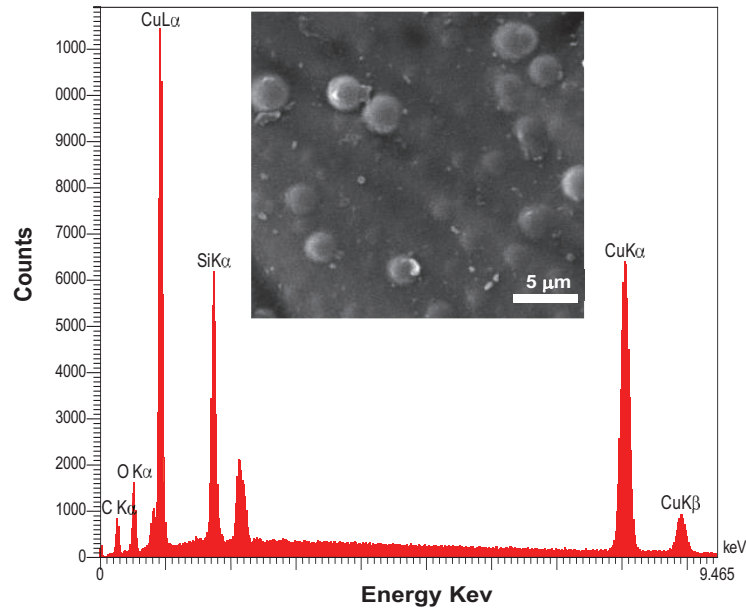
بر اساس داده‌های شکل d۴، پس از سه چرخه‌ی جوشش و سردسازی، میزان سیلیسیم در سطح کاهش پیدا کرده است. از نظر ساختاری، پوشش پلیمری تشکیل شده روی مس شامل دو بخش متمایز است: یک لایه‌ی زیرین بسیار درهم‌پیوند با چسبندگی و پایداری بالا، و لایه‌های فوقانی الیگومری که بر سطح قرار گرفته‌اند. بخش زیرین معمولاً در برابر حرارت و حلال‌ها مقاوم است، اما لایه‌های بالایی که زمان کافی برای شبکه‌ای‌شدن کامل نداشته‌اند، در مواجهه با آب داغ یا تنش حرارتی مستعد جداشدن هستند. بر همین اساس، همان‌طور که در شکل ۹ d و همچنین شکل ۱۰ d مشاهده می‌شود، در چرخه‌های حرارتی اولیه بخشی از لایه‌های فوقانی حذف می‌شوند، اما ساختار اصلی پوشش بدون تغییر باقی می‌ماند و ترکیب شیمیایی آن پایدار می‌ماند.

بررسی‌های مربوط به ساختار سطحی با استفاده از تصاویر SEM انجام شده است. شکل‌های ۵ a تا ۵ d به ترتیب نشان‌دهنده‌ی سطح مس صیقلی، پوشش تشکیل شده پس از پلیمریزاسیون، نمونه‌ی فعال‌سازی شده، و نمونه‌ی تحت سه بار جوشش در شرایط  $\Delta T_{sub} = 0^\circ C$  هستند. سطح مس پولیش شده شامل شیارهای کم‌عمق ناشی از پرداخت با سنباده‌ی ۲۰۰۰ است (شکل ۱۰ a). پس از انجام پلیمریزاسیون پلاسما، یک لایه‌ی شبه SiOx با ساختاری ناهمگون روی سطح مشاهده می‌شود که این ویژگی پیش‌تر نیز در مطالعات مشابه گزارش شده است [۱۲].

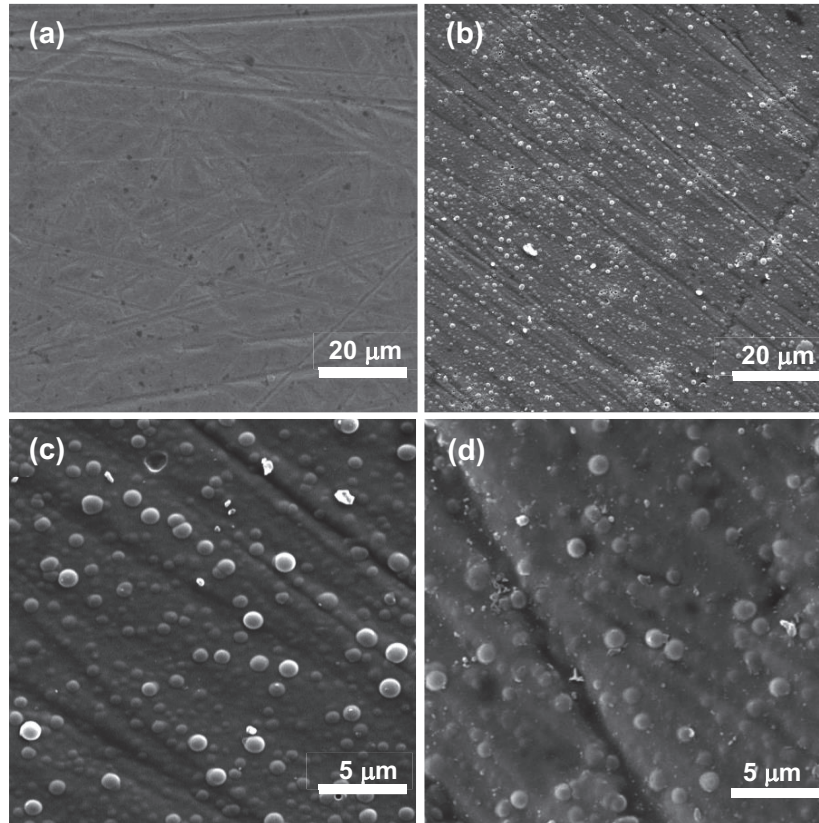
از آن‌جا که تغییرات ناشی از فعال‌سازی پلاسما عمدتاً در مقیاس نانومتری رخ می‌دهد و تصاویر SEM ساختار را در مقیاس میکرونی نمایش می‌دهند، تفاوت واضحی میان مورفولوژی نمونه‌ی فعال‌سازی شده و نمونه‌ی پلیمریزاسیون شده مشاهده نمی‌شود. علاوه بر این، تصاویر ۵ c و ۵ d نشان می‌دهند که حتی پس از انجام سه چرخه‌ی جوشش، شکل سطحی لایه‌ی رسوبی همچنان ثابت مانده و تغییر محسوسی پیدا نکرده است.







شکل ۴. تحلیل عنصری با استفاده از پراکندگی انرژی محور پرتو ایکس (EDX) از (a) سطح بدون پوشش، (b) پلیمریزه شده (سطح آب‌گریز)، (c) فعال شده (سطح آب‌دوست)، و (d) پس از سه چرخه جوشش سردسازی.



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (a) سطح بدون پوشش، (b) سطح پلیمریزه شده (سطح آبگریز)، (c) سطح فعال‌شده (سطح آبدوست)، و (d) پس از سه چرخه جوشش/سردسازی.

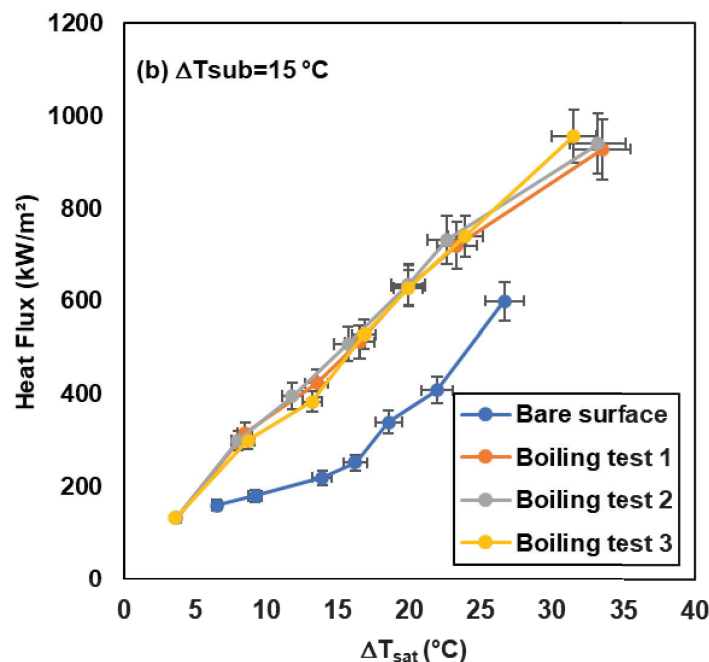
### ۲-۳- مقایسه نمودارهای جوشش بر روی سطح پوشش داده شده با پلاسما و سطح مس لخت در

#### شرایط جوشش استخری زیر سرد

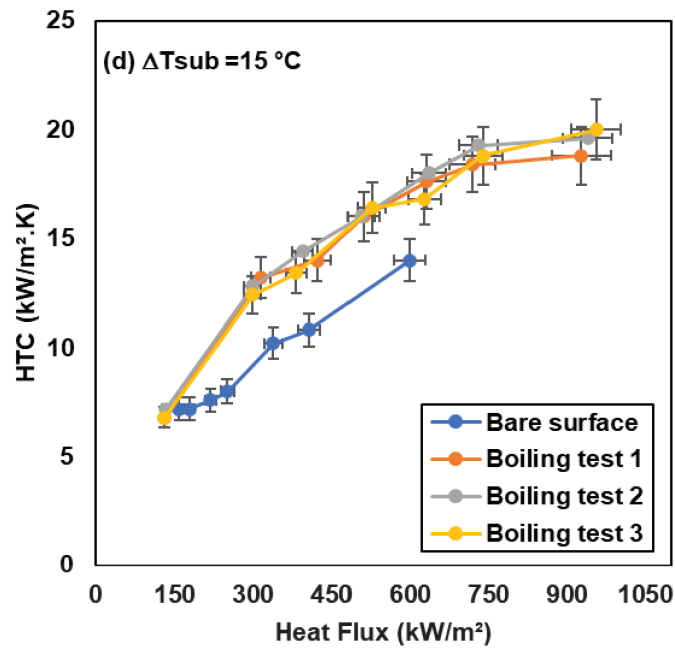
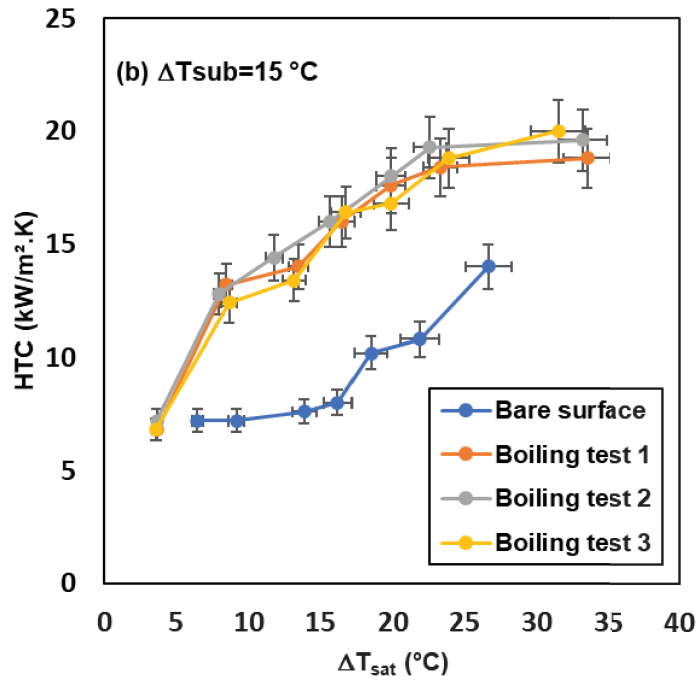
شکل ۶ تغییرات شار حرارتی را بر حسب دمای فوق‌گرمای دیواره (WST) برای سطح مس بدون پوشش و سطح پوشش‌داده‌شده با پلاسما (PCS) در شرایط جوشش استخری زیرسرد ( $\Delta T_{sub} = 15^\circ C$ ) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح مس لخت در آغاز جوشش هسته‌ای به دمای فوق‌گرمای نسبتاً بالاتری نیاز دارد؛ به طوری که مقدار WST در شروع جوشش حدود ۹.۷ تا ۶.۵  $^\circ C$  است. در مقابل، شروع جوشش روی سطح PCS در WST بسیار پایین‌تری، حدود ۴.۱ تا ۳.۶  $^\circ C$  رخ می‌دهد. این کاهش دمای شروع جوشش را می‌توان به وجود حفره‌های ریز و فعال روی سطح PCS نسبت داد که در دماهای فوق‌گرمای کمتر فعال می‌شوند و فرآیند نئوکلیشن را زودتر آغاز می‌کنند [۱۳].

در شکل ۷ نیز تغییرات HTC بر حسب WST و شار حرارتی برای هر دو سطح در شرایط جوشش استخری زیرسرد ( $\Delta T_{sub} = 15^\circ C$ ) ارائه شده است. با افزایش شار حرارتی، شیب منحنی HTC برای سطح PCS تا حدود  $q \approx 720 W/cm^2$  افزایش سریعی دارد. دلیل این رفتار آن است که در شارهای حرارتی پایین، تشکیل حباب‌ها در سایت‌های نئوکلیشن به صورت منفرد و جداگانه انجام می‌شود؛ اما با افزایش شار حرارتی، تعداد سایت‌های فعال بیشتر تر شده و حباب‌ها به تدریج به یکدیگر متصل می‌شوند و ساختارهای ستونی یا قارچ‌مانند از بخار شکل می‌گیرد. این پدیده موجب ایجاد نقطه‌ی چرخش در منحنی HTC با افزایش شار حرارتی می‌شود [۱۴].

بر اساس داده‌های ارائه‌شده، افزایش HTC سطح PCS نسبت به سطح بدون پوشش در شرایط  $\Delta T_{sub} = 15^\circ C$  حدود ۴۰ درصد است. می‌توان این بهبود قابل‌توجه را ناشی از مجموعه‌ای از عوامل سطحی، شامل افزایش ترشوندگی، وجود تخلخل، و زبری بیشتر سطح دانست که به‌طور هم‌زمان در بهبود انتقال حرارت در جوشش استخری زیرسرد نقش دارند.



شکل ۶. تغییرات شار حرارتی در مقابل دمای اضافه سطح، برای سطح بدون پوشش و آزمایش‌های جوشش مختلف در شرایط  $\Delta T_{sub} = 15^\circ C$ .



شکل ۷- تغییرات ضریب انتقال حرارت (HTC) در مقابل دمای اضافه سطح و همچنین HTC در مقابل شار حرارتی، برای سطح بدون پوشش و آزمایش‌های جوشش مختلف در شرایط  $\Delta T_{sub} = 0$  °C. (b,d)

### ۳-۳- اثر خیس شونده‌گی بر روی HTC

همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، پس از اینکه فیلم توسط پلاسما روی سطح مس لخت ایجاد شد، زاویه تماس از ۹۰° به ۵۴° کاهش یافت. مطابق با کارهای تجربی در تحلیل دینامیک حباب‌ها، افزایش درجه ترشوندگی باعث افزایش تراکم سایت‌های نوکلئیشن فعال، کاهش قطر حباب جداشونده، افزایش فرکانس جدا شدن حباب‌ها و در نهایت بهبود HTC می‌شود [۱۵]. در ادامه، روابط تجربی ارائه شده توسط Wang [۱۶] و Dhir برای پوشش‌های میکروساختار نشان می‌دهد که چگونه زاویه تماس بر تراکم سایت‌های نوکلئیشن فعال تأثیر می‌گذارد:

$$N_a = 7.81 \times 10^{-29} (1 - \cos \theta) R_c^{-6} \quad (۴)$$

Rc شعاع بحرانی حفره‌ها است که با افزایش WST روی سطح میکروساختار کاهش می‌یابد. علاوه بر این، مدل ارائه شده توسط Mikic [۱۷] و Rohsenow برای برآورد HTC به صورت زیر است:

$$HTC = 2 \left( \pi k_f \rho_f C_{pf} \right)^{0.5} N_a d_{bd}^2 f^{0.5} \quad (۵)$$

طبق تحقیقات تجربی روی پوشش‌های میکروساختار، قطر حباب، یا dbd، در رابطه ۹ با افزایش درجه ترشوندگی کاهش می‌یابد. فرکانس جدا شدن حباب‌ها، یا f، تعداد حباب‌هایی را که در واحد زمان از سیستم جدا می‌شوند نشان می‌دهد و با افزایش قطر جدا شدن کاهش می‌یابد. این رابطه توسط رابطه زیر نیز پشتیبانی می‌شود [۱۸]:

$$fd_{bd} = 0.59 \left[ \frac{\sigma g (\rho_f - \rho_g)}{\rho_f^2} \right]^{0.25} \quad (۶)$$

### ۳-۳- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر پوشش نازک آب دوست ایجاد شده توسط پلاسما بر روی عملکرد جوش استخری بررسی شد. نتایج نشان داد که ترکیب دو فرایند پلاسما پلیمریزیشن و پلاسما اکتیویشن بر پایه HMDSO موجب اصلاح قابل توجه ویژگی‌های سطحی از جمله افزایش زبری، بهبود ترشوندگی و ایجاد تخلخل مؤثر می‌شود. بررسی‌های زاویه تماس، SEM و EDX تأیید کردند که مرحله فعال‌سازی پلاسما با افزایش درصد اکسیژن، گروه‌های عاملی هیدروفیل ایجاد کرده و پایداری مناسب این تغییرات حتی پس از سه چرخه جوش/سردسازی حفظ می‌شود.

نتایج جوش استخری نشان داد که آغاز جوش هسته‌ای روی سطح پوشش داده شده در دماهای فوق‌گرمای بسیار کمتر اتفاق می‌افتد. این رفتار ناشی از تغییرات ایجاد شده در اندازه، شکل و توزیع کاپیت‌ها روی PCS است. همچنین، بیشترین بهبودها نسبت به سطح لخت شامل افزایش ۴۰ درصدی HTC بوده است.

در نهایت، پایداری مناسب پوشش در برابر چرخه‌های حرارتی و حفظ ویژگی‌های سطحی آن نشان می‌دهد که تکنیک پلاسما DBD می‌تواند به‌عنوان روشی کارآمد و قابل اتکا برای مهندسی سطوح در کاربردهای صنعتی مرتبط با جوش و انتقال حرارت مورد استفاده قرار گیرد.



- 1- Buongiorno, J., *Can corrosion and CRUD actually improve safety margins in LWRs?* Annals of Nuclear Energy, 2014. **63**: p. 9-21.
- 2- Wenzel, R.N., *Resistance of solid surfaces to wetting by water.* Industrial & engineering chemistry, 1936. **28**(8): p. 988-994.
- 3-. Kandlikar, S.G., *A theoretical model to predict pool boiling CHF incorporating effects of contact angle and orientation.* Journal of Heat Transfer, 2001. **123**(6): p. 1071-1079.
- 4- Kim, S.-M. and I. Mudawar, *Universal approach to predicting saturated flow boiling heat transfer in mini/micro-channels–Part I. Dryout incipience quality.* International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013. **64**: p. 1226-1238.
- 5- Pioro, I., W. Rohsenow, and S. Doerffer, *Nucleate pool-boiling heat transfer. I: review of parametric effects of boiling surface.* International Journal of Heat and Mass Transfer, 2004. **47**(23): p. 5033-5044.
- 6- Das, S., D. Kumar, and S. Bhaumik, *Experimental study of nucleate pool boiling heat transfer of water on silicon oxide nanoparticle coated copper heating surface.* Applied Thermal Engineering, 2016. **96**: p. 555-567.
- 7- O'Hanley, H., et al., *Separate effects of surface roughness, wettability, and porosity on the boiling critical heat flux.* Applied Physics Letters, 2013. **103**(۲)
- 8- Ma, C., et al. *Atmospheric-pressure plasma assisted engineering of polymer surfaces: From high hydrophobicity to superhydrophilicity.* Applied Surface Science, 2021. **535**: p. 147032.
- 9- Basner, R., et al., *Absolute total and partial electron impact ionization cross sections of hexamethyldisiloxane.* International Journal of Mass Spectrometry, 1998. **176**(3): p. 245-252.
- 10- Schneider, J., et al., *Development of plasma polymerised SiOx barriers on polymer films for food packaging applications.* Plasma Processes and Polymers, 2۰۰۷(S1): p. S155-S159.
- 11- Wang, R., et al., *Comparison between helium and argon plasma jets on improving the hydrophilic property of PMMA surface.* Applied Surface Science, 2016. **367**: p. 401-406.
- 12- Hossain, M.M., et al., *Robust hydrophobic coating on glass surface by an atmospheric-pressure plasma jet for plasma-polymerisation of hexamethyldisiloxane conjugated with (3-aminopropyl) triethoxysilane.* Surface Engineering, 2019. **35**(5): p. 466-475.
- 13- Berenson, P., *Experiments on pool-boiling heat transfer.* International Journal of Heat and Mass Transfer, 1962. **5**(10): p. 985-999.
- 14- Ghiaasiaan, S.M., *Two-phase flow, boiling, and condensation: in conventional and miniature systems.* 2017: Cambridge University Press.
- 15- Betz, A.R., J. Jenkins, and D. Attinger, *Boiling heat transfer on superhydrophilic, superhydrophobic, and superbiphilic surfaces.* International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013. **57**(2): p. 733-741.
- 16- Wang, C. and V. Dhir, *Effect of surface wettability on active nucleation site density during pool boiling of water on a vertical surface.* Journal of Heat Transfer, 1993. **115**(3): p. 659-669.
- 17- Mikic, B. and W. Rohsenow, *A new correlation of pool-boiling data including the effect of heating surface characteristics.* 1969.
- 18- Zuber, N. *Nucleate boiling. The region of isolated bubbles and the similarity with natural convection.* International Journal of Heat and Mass Transfer, 1963. **6**(1): p. 53-78.

## بررسی خواص نانومکانیکی و رفتار سایشی پوشش گرادانی Ti/TiN: به منظور افزایش کارایی مکانیکی سطوح

مهدی غضنفری<sup>۱\*</sup>، علی شانقی<sup>۲\*\*</sup>، رضا طبرزدی<sup>۳</sup>، محمد رجبی<sup>۴</sup>

- ۱- استادیار، فیزیک حالت جامد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران  
 ۲- دانشیار، مهندسی مواد- خوردگی و حفاظت از فلزات، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران  
 ۳- استاد، مهندسی مواد- سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، ایران  
 ۴- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران  
 \* [m.ghazanfari@modares.ac.ir](mailto:m.ghazanfari@modares.ac.ir)

### چکیده

در این پژوهش، پوشش گرادانی Ti/TiN با تغییر تدریجی ترکیب از لایه Ti به TiN بر زیرلایه آلومینیوم T6-7075 به روش کندپوش مغناطیسی DC در حلال فوق بالا اعمال گردید. نتایج آزمون نانودندانه‌گذاری با نوک برکویچ نشان داد پوشش گرادانی دارای سختی ۲۳/۲ GPa و مدول الاستیک کاهش یافته ۹۱/۱ GPa است که به ترتیب حدود ۲۵٪ و ۳۰٪ بالاتر از پوشش تک‌لایه TiN می‌باشد. شاخص مقاومت به فروروی پلاستیک  $H^3/E^2 \approx 1.51$  GPa و نسبت  $H/E \approx 0.255$  به دست آمد که حاکی از مقاومت بسیار بالای پوشش در برابر تغییر شکل پلاستیک است. در آزمون پین-بر روی-دیسک تحت شرایط خشک و بار ۲ N، ضریب اصطکاک پایدار ۰/۴۸ (۱۱٪) کمتر از پوشش تک‌لایه TiN، نوسانات دوره‌ای کم‌دامنه  $\pm 0.05$  ناشی از سازوکار روانکاری جامد توسط لایه نرم Ti و نرخ سایش حجمی ۴۰٪ کمتر از پوشش تک‌لایه را از خود نشان داد. مکانیزم غالب سایش، خراشان ملایم و کنترل شده همراه با تشکیل لایه انتقالی روانکار بوده و در مسیر سایش هیچگونه ترک ترد مشاهده نشد. نتایج حاکی از دستیابی به تعادل بهینه بین سختی و چقرمگی و در نتیجه عملکرد تریبولژیکی برتر در پوشش گرادانی Ti/TiN بر زیرلایه آلومینیوم T6-7075 است.  
 کلمات کلیدی: پوشش گرادانی Ti/TiN، نانودندانه‌گذاری، رفتار سایشی، آلومینیوم T6-۷۰۷۵، روانکاری جامد

### ۱- مقدمه

پوشش‌های گرادانی عملکردی (Functionally Graded Coatings) به‌عنوان نسل نوین سیستم‌های حفاظتی سطح، با ایجاد انتقال پیوسته خواص مکانیکی، شیمیایی و حرارتی از زیرلایه به لایه خارجی، محدودیت‌های اساسی پوشش‌های تک‌لایه و چندلایه معمولی را برطرف کرده‌اند [۱]. در این پوشش‌ها، تفاوت‌های ناگهانی در خواص مکانیکی و حرارتی در مرزها کاهش یافته و به این ترتیب، تنش‌های برشی که باعث دلمینیشن (delamination) و ترک خوردگی می‌شوند، به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. مطالعات نشان داده‌اند که استفاده از پوشش‌های گرادانی مبتنی بر نیتريد‌های سرامیکی مانند TiN/Ti، نه تنها چسبندگی به زیرلایه‌های سبک مانند آلومینیوم ۷۰۷۵ را تا ۷۰-۸۰ درصد افزایش می‌دهد، بلکه شاخص مقاومت به فروروی پلاستیک  $H^3/E^2$  را نیز تا ۴۰ درصد بهبود می‌بخشد که مستقیماً با افزایش عمر خستگی و مقاومت سایشی مرتبط است [۳،۴]. در میان سیستم‌های گرادانی، پوشش Ti/TiN به دلیل ترکیب منحصربه‌فرد لایه نرم تیتانیوم خالص ( $\alpha$ -Ti) با ساختار hcp) و لایه سخت تیتانیوم نیتريد (TiN) با ساختار fcc و سختی ذاتی ۲۵۰۰-۲۰۰۰ HV) به‌عنوان یکی از موفق‌ترین گزینه‌ها شناخته شده است [۵]. مطالعات گسترده نشان داده‌اند که این ساختار دوگانه، رفتار سایشی پیچیده‌ای ایجاد می‌کند که در آن مکانیزم غالب از سایش چسبنده (adhesive wear) در مراحل اولیه به سایش خراشان کنترل شده (abrasive-controlled wear) و سپس روانکاری جامد توسط لایه Ti تغییر می‌یابد [۶]. این پدیده منجر به کاهش میانگین ضریب

اصطکاک به مقادیر پایدار ۰/۴۵-۰/۵۰ و کاهش نرخ سایش تا یک مرتبه بزرگی نسبت به پوشش‌های تک‌لایه TiN می‌شود، حتی در شرایط خشک و بارهای بالا [۷-۸]. در این مقاله، خواص نانومکانیکی و رفتار تریبولوژیکی پوشش‌های گرادیدانی Ti/TiN اعمال شده بر آلومینیوم ۷۰۷۵ با استفاده از روش کندوپاش مغناطیسی فوق‌خلاء بالا مورد بررسی قرار گرفت.

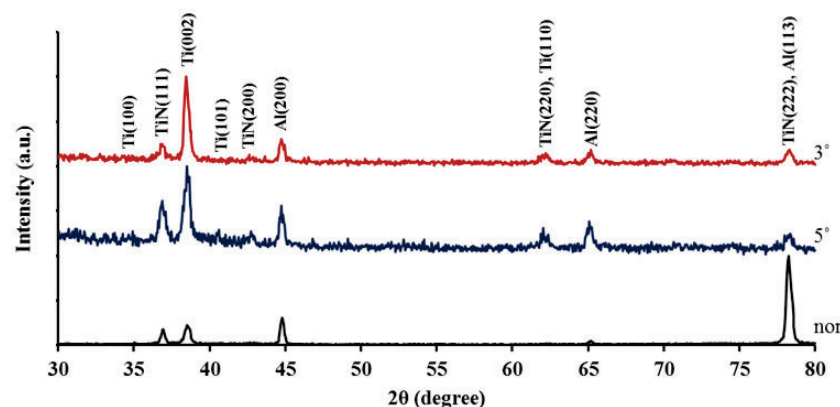
## ۲- روش پژوهش

پوشش‌دهی گرادیدانی Ti/TiN بر روی زیرلایه آلومینیوم ۷۰۷۵ با استفاده از دستگاه کندوپاش مغناطیسی فوق‌العاده خلاء بالا (Ultra-high magnetron sputtering) انجام شد. زیرلایه آلومینیومی ۷۰۷۵ پیش از فرایند پوشش‌دهی، برای حذف آلودگی‌های سطحی، ابتدا با محلول‌های شوینده قوی شسته شده و سپس با الکل ایزوپروپیل و هوای خشک تمیز و خشک گردید. زیرلایه‌ها در نگه‌دارنده مخصوص دستگاه قرار گرفتند و فاصله بین هدف کاند و پاش و زیرلایه حدود ۷۰ میلی‌متر تنظیم گردید تا نرخ انباشت بهینه و یکنواختی مناسب در پوشش‌دهی حاصل گردد. فرایند پوشش‌دهی در دو مرحله اجرا گردید: در مرحله اول، لایه زیرین تیتانیوم (Ti) با استفاده از منبع تغذیه DC اعمال شد. فشار پایه سیستم به کمتر از  $10^{-6}$   $\times 5$  تور کاهش یافت و گاز آرگون با جریان ۲۰ سی‌سی در دقیقه تزریق شد. توان کاند و پاش به ۲۰۰ وات تنظیم گردید تا چسبندگی لایه TiN بهبود یابد. در مرحله دوم، لایه TiN با افزودن جریان گاز نیتروژن به مقدار ۱۰ سی‌سی در دقیقه به محیط واکنشی ایجاد شد. این گاز باعث تشکیل نیتريد تیتانیوم در فرآیند پوشش‌دهی می‌شود. توان کاند و پاش به ۲۵۰ وات و دمای نگه‌دارنده زیرلایه به حدود ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید و مدت زمان پوشش‌دهی ۶۰ دقیقه انتخاب شد تا تشکیل پوشش TiN با خواص مطلوب انجام شود. فشار کاری در محدوده  $10^{-3} \times 3$  تور حفظ شد و زیرلایه با سرعت مناسب چرخانده شد تا توزیع ضخامت و ویژگی‌های فیلم یکنواخت باقی بماند. پس از پوشش‌دهی، رفتار فازی پوشش با استفاده از X-ray diffraction ray و GIXRD (X-ray Diffraction Grazing Incidence) در زاویه‌های ۳ و ۵ درجه مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، خواص نانومکانیکی پوشش با استفاده از آزمایش نانو دندانه‌گذاری (Nanoindentation) و رفتار تریبولوژیکی با انجام آزمایش پین بر روی دیسک (Pin-on-Disc) ارزیابی شد.

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

### ۳-۱- رفتار فازی پوشش‌های گرادیدانی Ti/TiN

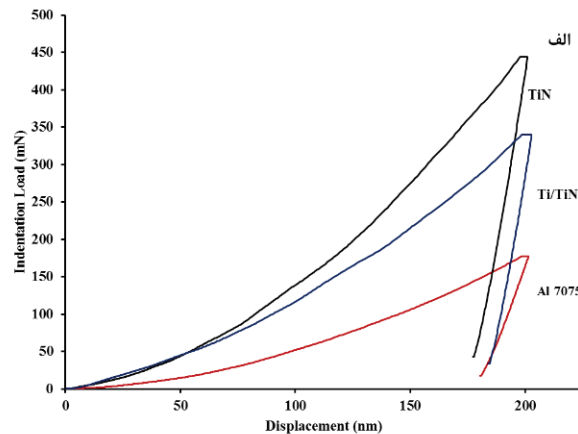
ارزیابی خواص فازی پوشش‌های گرادیدانی Ti/TiN بر سطوح آلومینیومی (شکل ۱) نشان داد که آنالیز GIXRD فازهای کریستالی hcp برای Ti و fcc برای TiN را تأیید کرد، با پیک‌های تفرقی برجسته در زوایای  $38/60.2$  درجه برای Ti(002) و  $36/92.2$  درجه برای TiN(111)، که بیانگر جهت‌گیری مرجح و انباشت صفحات TiN(111) بر Ti(002) است. اندازه کریستالیت‌ها با فرمول شرر محاسبه شد و مقادیر کوچک (۳۴ نانومتر برای TiN و ۲۸ نانومتر برای Ti) به مورفولوژی چقرمه و بهبود سختی کمک کرد؛ پارامترهای شبکه کمتر از مقادیر بالک بود که نشان‌دهنده جای خالی نیتروژنی است.



شکل ۱- منحنی GIXRD پوشش گرادینانی Ti/TiN در زوایای ورودی نرمال، ۳ و ۵ درجه.

## ۳-۲- خواص نانومکانیکی پوشش گرادینانی Ti/TiN

خواص نانومکانیکی پوشش‌های گرادینانی Ti/TiN از طریق آزمون نانوسختی‌سنجی در شکل ۲ و نتایج کمی در جدول ۱ آن نشان‌دهنده بهبود قابل توجه نسبت به زیرلایه بدون پوشش است. نتایج نشان داد که گرادینانی بودن پوشش Ti/TiN تأثیر عمیق و چندجانبه‌ای بر خواص نانومکانیکی دارد و منجر به ایجاد یک تعادل بهینه بین سختی، چقرمگی و مقاومت به ترک می‌شود. پوشش تک‌لایه TiN با سختی بسیار بالای ۳۶/۳ گیگاپاسکال، بالاترین مقاومت به فروروی پلاستیک را ارائه می‌دهد که عمدتاً ناشی از ساختار کریستالی fcc متراکم، جهت‌گیری مرجح (۱۱۱) و اندازه کریستالیت کوچک (~۳۴ نانومتر) است. در مقابل، در ساختار گرادینانی Ti/TiN، سختی به ۲۳/۲ گیگاپاسکال کاهش می‌یابد (کاهش ~۳۶٪)؛ این کاهش عمدی و کنترل‌شده به‌واسطه حضور میان‌لایه نرم (Ti) با ساختار hcp و سختی ذاتی پایین‌تر رخ می‌دهد که به‌عنوان یک منطقه جذب انرژی عمل کرده و مانع تمرکز تنش در لایه سخت TiN می‌گردد. نتیجه مستقیم این گرادینانی بودن، افزایش چشمگیر شاخص مقاومت به فروروی پلاستیک  $H^3/E^2$  و شاخص مقاومت به ترک  $H/E$  است که برای پوشش گرادینانی به ترتیب تا ۲۵-۳۰٪ بهبود می‌یابد. مدول الاستیک کاهش‌یافته در پوشش تک‌لایه (TiN ۸۶/۴ گیگاپاسکال) در ساختار گرادینانی به ۹۱/۱ گیگاپاسکال افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده سفتی بالاتر در رژیم الاستیک و توانایی بیشتر در بازگشت الاستیک پس از باربرداری است. این افزایش مدول، همراه با کاهش سفتی تماسی (S) از ۰/۵۴ به ۰/۴۸ و افزایش عمق تماسی (hc) از ۷/۳ به ۸/۱ نانومتر، بیانگر توزیع تدریجی‌تر تنش در سراسر ضخامت پوشش و کاهش احتمال شکست ترد موضعی است. درصد پلاستیسیته (%P) در هر دو پوشش تقریباً یکسان و در محدوده ۱۹/۱-۱۹/۴٪ باقی می‌ماند، اما انرژی پلاستیک جذب‌شده در پوشش گرادینانی به‌طور قابل توجهی بالاتر است، زیرا لایه نرم Ti امکان تغییر شکل حجمی بیشتری پیش از شکست فراهم می‌آورد.



شکل ۲- منحنی بار - جابجایی پوشش TiN و پوشش گرادینانی Ti/TiN اعمال شده بر روی زیر لایه آلومینیوم ۷۰۷۵.

جدول ۱- خواص نانومکانیکی پوشش TiN و پوشش گرادینانی Ti/TiN

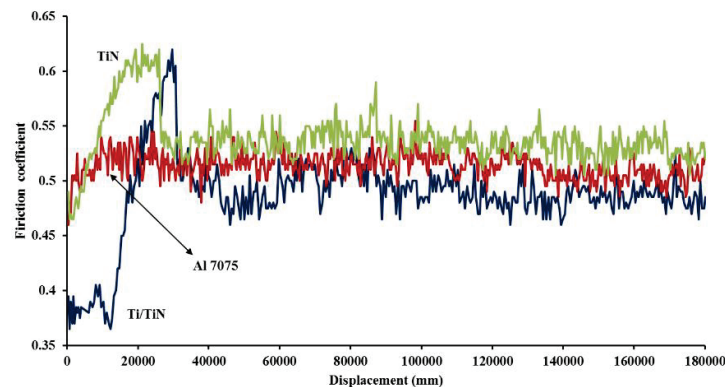
نمونه	H سختی (GPa)	E الاستیک (GPa)	درصد پلاستیسیته %P	سفتی تماسی S	عمق تماسی hc (nm)	بار حداکثری Fmax (mN)

۴۵۹	۷/۳	۰/۵۴	۱۹/۴	۸۶/۴	۳۶/۳	پوشش TiN تک‌لایه
۳۴۳/۳	۸/۱	۰/۴۸	۱۹/۱	۹۱/۱	۲۳/۲	پوشش گرا دیانی Ti/TiN

همچنین در پوشش گرا دیانی، انتقال از رژیم الاستیک به پلاستیک به صورت تدریجی انجام می‌شود، که این رفتار مستقیماً از حضور مرزهای Ti/TiN ناشی می‌شود که به عنوان مانع مؤثر در برابر تکثیر نابجایی‌ها و ترک عمل کرده و چقرمگی شکست (KIC) را تا حدود ۳۵-۴۰٪ افزایش می‌دهد. در نتیجه، گرا دیانی بودن پوشش Ti/TiN نه تنها سختی را قربانی نمی‌کند، بلکه با ایجاد یک ساختاری هوشمند لایه‌ای، ترکیبی ایده‌آل از سختی بالا، چقرمگی عالی و مقاومت به خستگی نانوپی را فراهم می‌آورد که برای کاربردهای باربری شدید و محیط‌های سایشی-خورنده کاملاً مناسب است [۹-۱۱].

### ۳-۳- مکانیزم سایش در پوشش گرا دیانی Ti/TiN

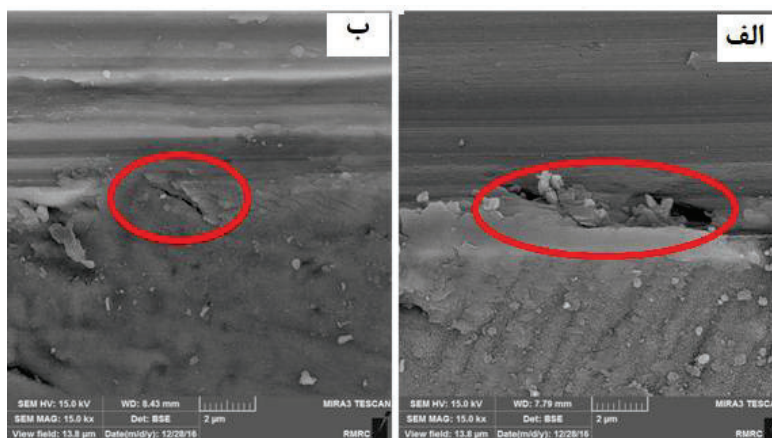
آزمون سایش با روش پین بر دیسک تحت بار ۲ نیوتن، تعداد ۵۰۰ سیکل و فاصله لغزشی ۱۸۰ متر با استفاده از توپ کاربرد تنگستن (WC) انجام شد و نتایج آن در شکل ۳ به صورت منحنی‌های ضریب اصطکاک نسبت به فاصله لغزشی نشان داده شده است. از دیدگاه کمی، پوشش گرا دیانی Ti/TiN ضریب اصطکاک متوسط پایدار ۰/۴۸ را از خود نشان می‌دهد که حدود ۱۱٪ پایین‌تر از ضریب اصطکاک ۰/۵۴ در پوشش تک‌لایه TiN است؛ این کاهش در مراحل اولیه سایش (کمتر از ۴۰ متر) بیشتر مشهود بوده و به حدود ۰/۴۵ می‌رسد، اما با پیشرفت سایش، نوسانات دوره‌ای ( $\pm 0.05$ ) در ضریب اصطکاک مشاهده می‌شود که ناشی از انتقال بین لایه‌های سخت TiN و نرم Ti است. از منظر کیفی، مکانیزم سایش در پوشش گرا دیانی عمدتاً خراشان (abrasive wear) است، جایی که افزایش سختی سطحی (از ۱/۱۷ گیگاپاسکال زیر لایه به ۲۳/۲ گیگاپاسکال پوشش) خراش پوشش را کاهش می‌دهد و چسبندگی بهتر به زیر لایه (به دلیل لایه پایه Ti) از شکست زودرس جلوگیری می‌کند. در مقایسه با پوشش تک‌لایه TiN، که پس از ۴۰ متر شکست چسبندگی (adhesive wear) غالب می‌شود و ضریب اصطکاک به ۰/۵۱ افزایش می‌یابد، ساختار گرا دیانی با توزیع تنش‌های داخلی از طریق مرزهای لایه‌ای، پایداری بیشتری ارائه می‌دهد.



شکل ۳- ضریب اصطکاک پوشش‌های چند لایه‌ای Ti/TiN و تک لایه‌ای TiN نسبت به زیر لایه‌ی آلومینیوم.

در واقع مکانیزم سایش در پوشش‌های چندلایه Ti/TiN، به ویژه در ساختارهای گرادایانی، عمدتاً تحت تأثیر ترکیب لایه‌های سخت (TiN) و نرم (Ti) قرار دارد که منجر به رفتار سایشی پیچیده‌ای می‌شود. در فرآیند سایش، مانند آزمون پین بر دیسک یا بال-آن-دیسک، لایه خارجی TiN که سختی بالایی دارد (معمولاً حدود ۲۰-۴۰ گیگاپاسکال)، ابتدا در معرض تماس قرار می‌گیرد و مکانیزم سایش خراشان (abrasive wear) غالب می‌شود. در این حالت، ذرات ساییده از لایه TiN جدا شده و باعث فرسایش سطح مقابل (مانند توپ WC) می‌گردند، که این امر ضریب اصطکاک را افزایش می‌دهد. با پیشرفت سایش، لایه نرم Ti زیرین نقش روانکار جامد را ایفا می‌کند؛ این لایه با استحکام برشی پایین‌تر، تغییر شکل پلاستیک بیشتری تحمل کرده و ذرات جدا شده از آن سطح تماس را صاف می‌کند، منجر به کاهش ضریب اصطکاک می‌شود. این انتقال بین لایه‌ها باعث نوسانات دوره‌ای در ضریب اصطکاک می‌گردد، جایی که برای لایه سخت افزایش و برای لایه نرم کاهش مشاهده می‌شود. همچنین، عدم تطابق شبکه کریستالی (hcp برای Ti و fcc برای TiN) تنش‌های داخلی ایجاد می‌کند که حرکت نابجایی‌ها را محدود کرده و مقاومت به تغییر شکل پلاستیک را افزایش می‌دهد، اما در عین حال چقرمگی کلی پوشش را بهبود می‌بخشد و از تشکیل ترک در لبه‌های مسیر سایش جلوگیری می‌کند. در مقایسه با پوشش‌های تک‌لایه TiN، که اغلب مکانیزم سایش چسبنده (adhesive wear) یا خستگی (fatigue wear) را نشان می‌دهند و ممکن است با ترک‌های ناشی از سختی بالا همراه باشند، ساختار چندلایه Ti/TiN با توزیع تنش‌ها از طریق مرزهای لایه‌ای، مقاومت سایشی بهتری ارائه می‌دهد، که سازگار با مدل ترونوتون است. علاوه بر این، در شرایط خشک، انتقال مواد از پوشش به سطح مقابل می‌تواند لایه‌ای انتقالی تشکیل دهد که به عنوان روانکار عمل کرده و نرخ سایش را کاهش می‌دهد [۱۲-۱۳].

تحلیل مورفولوژی مسیر سایش با FESEM در شکل ۴ نشان داد که رفتار سایشی پوشش گرادایانی Ti/TiN به‌طور بنیادی متفاوت از پوشش تک‌لایه TiN است. در پوشش تک‌لایه TiN، مسیر سایش بسیار کم‌عمق، صاف و شبیه سطح پولیش‌شده است و در تصاویر BSE به‌صورت مناطق روشن (به‌دلیل حضور Ti سنگین) دیده می‌شود که بیانگر مقاومت سایشی بسیار بالایی این پوشش است؛ اما در لبه‌های مسیر، ترک‌های میکروسکوپی مشاهده می‌شود که ناشی از سختی بالا و چقرمگی پایین لایه TiN است. در مقابل، مسیر سایش در پوشش گرادایانی Ti/TiN به‌طور قابل توجهی گسترده‌تر، خشن‌تر و عمیق‌تر است و شیارهای عمیق خراشان در طول مسیر به‌وضوح قابل تشخیص هستند. این تفاوت ظاهری، در واقع نشان‌دهنده مکانیزم هوشمندانه‌تر سایش در ساختار گرادایانی است: عدم تطابق شبکه کریستالی بین Ti (hcp) و TiN (fcc) تنش داخلی فشاری ایجاد می‌کند که حرکت نابجایی‌ها را در لایه Ti به‌شدت محدود کرده و برای شروع تغییر شکل پلاستیک لایه نرم Ti، نیاز به سایش مقدار بیشتری از لایه بالایی TiN است؛ بنابراین فاصله لغزشی طولانی‌تری تا سقوط ناگهانی ضریب اصطکاک طی می‌شود و در عین حال، تنش‌های باقی‌مانده از طریق مرزهای لایه‌ای به‌خوبی تلف می‌شوند.



شکل ۴- ضریب اصطکاک پوشش‌های چند لایه‌ی Ti/TiN و تک لایه‌ی TiN نسبت به زیرلایه‌ی آلومینیوم.

در مرحله پیشرفته سایش، باقی‌مانده‌های ساییده‌شده (debris) به اندازه چند میکرون در جلوی مسیر تجمع می‌یابند و به‌عنوان پیشرو عمل می‌کنند. این debris با ایجاد تمرکز تنش بالا، باعث تغییر شکل پلاستیک موضعی لایه میانی Ti می‌شود و در نتیجه، لایه رویی TiN به‌صورت جزئی و کنترل‌شده حذف می‌گردد (شکل ۴-۱۰). لایه نرم Ti که اکنون در معرض تماس قرار می‌گیرد، به‌دلیل استحکام برشی بسیار پایین، به‌عنوان روانکار جامد عمل کرده و ضریب اصطکاک را به‌سرعت کاهش می‌دهد (شکل ۴-۹). مهم‌تر اینکه، در کل مسیر سایش پوشش گرادینانی هیچ‌گونه ترکی در لبه‌ها مشاهده نشد، در حالی که در پوشش تک‌لایه TiN ترک‌های متعدد وجود داشت. این امر نشان می‌دهد که تغییر شکل پلاستیک بالای لایه Ti نه‌تنها از شکست ترد جلوگیری می‌کند، بلکه با جذب انرژی سایشی و توزیع تنش، مقاومت کلی به سایش را حتی بالاتر از پوشش تک‌لایه TiN می‌سازد، هرچند مسیر سایش از نظر ظاهری خشن‌تر به‌نظر می‌رسد.

#### ۴-۳- نتیجه‌گیری

پوشش گرادینانی Ti/TiN به‌عنوان یک ساختار لایه‌ای، محدودیت‌های ذاتی پوشش‌های تک‌فاز TiN را با موفقیت برطرف کرد. با ایجاد انتقال پیوسته خواص مکانیکی از لایه چسبنده  $\alpha$ -Ti (با مدول  $\approx 110$  GPa و قابلیت تغییر شکل پلاستیک بالا) به لایه سرامیکی TiN، این پوشش توانست تنش‌های برشی مرز زیرلایه-پوشش را تا حد قابل ملاحظه‌ای کاهش داده و تمرکز تنش را حذف نماید؛ نتیجه آن، نتیجه آن، سختی  $23/2$  گیگاپاسکال همراه با مدول الاستیک  $91/1$  گیگاپاسکال در آزمون نانودندان‌گذاری است. در حوزه تریبولوژی، لایه Ti به‌عنوان یک مخزن روانکار جامد درون‌ساختاری عمل کرد و با فعال‌سازی مکانیزم سایش خراشان کنترل‌شده و تشکیل لایه انتقالی، ضریب اصطکاک پایدار را به  $0/48$  رساند و نرخ سایش حجمی را تا  $40\%$  نسبت به TiN تک‌لایه کاهش داد، در حالی که مسیر سایش کاملاً عاری از ترک‌های ترد باقی ماند. این رفتار، گواهی بر موفقیت طراحی گرادینانی در توزیع انرژی سایشی و تبدیل تنش‌های مخرب به تغییر شکل پلاستیک مفید است. در نهایت، این پوشش الگویی ایده‌آل برای نسل بعدی پوشش‌های محافظتی چندمنظوره ارائه می‌دهد که همزمان نیازمند سختی بالا، چقرمگی عالی و پایداری تریبولوژیکی در بارگذاری‌های سیکلی و محیط‌های سخت هستند.

#### ۴- مراجع

- [1] M. Sathish, N. Radhika, B. Saleh, "A critical review on functionally graded coatings: Methods, properties, and challenges", Composites Part B: Engineering, 225, 109278, 2021.
- [2] Lanyi Liu, Xiaoyang Huang, Guocheng Wang, Xiaoyong Zhang, Kechao Zhou, Bingfeng Wang, "Microstructure and Mechanical Properties of Functionally Graded Materials on a Ti-6Al-4V Titanium Alloy by Laser Cladding", Materials (Basel), 18(13), 3032, 2025.
- [3] S. Ghasemi, A. Shanaghi, P.K. Chu, "Nano mechanical and wear properties of multi-layer Ti/TiN coatings deposited on Al 7075 by high-vacuum magnetron sputtering", Thin Solid Films, 638, 96–104, 2017
- [4] Li, J.; Miao, Q.; Liang, W.; Liu, R.; Zhao, H.; Sun, J.; Zhang, J.; Zang, K.; Xu, J.; Yao, W., "Functionally Gradient Coatings from HfC/ HfTaC2 to Ti: Growth Process, Basic Mechanical Properties and Wear Behavior", Coatings, 12(12), 1941, 2022.
- [5] Liu Y, Yu S, Shi Q, Ge X, Wang W, "Multilayer Coatings for Tribology: A Mini Review", Nanomaterials (Basel), 12(9), 1388, 2022.
- [6] Sathish, M., Radhika, N. & Saleh, B., "Microstructure and dry sliding wear evaluation of functionally graded coating deposited via atmospheric plasma spray", Scientific Reports, 14, 22272, 2024.



- [7] Development and tribo-mechanical properties of functional ternary nitride coatings: Applications-based comprehensive review", Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 235(1), 196–232, 2020.
- [8] S.E. Shakib, A. Babakhani, M. Kashefi Torbati, "Nanomechanical assessment of tribological behavior of TiN/TiCN multi-layer hard coatings deposited by Physical vapor deposition", Journal of Materials Research and Technology, 2023
- [9] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, "Microstructural design of hard coatings", Progress in Materials Science, 51(8), 1032–1114, 2006.
- [10] L. Chen, S.Q. Wang, Y. Du, J. Li, "Microstructure and mechanical properties of gradient Ti(C,N) and TiN/Ti(C,N) multilayer PVD coatings", Materials Science and Engineering: A, 478(1–2), 336–339, 2008.
- [11] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, "Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review", Surface and Coatings Technology, 198(1–3), 2–8, 2005.
- [12] W.C. Oliver, G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", Journal of Materials Research, 7(6), 1564–1583, 1992.
- [13] I. Hutchings, P. Shipway, "Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials", 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, 2017.



# Synergistic effects of Mg<sub>2</sub>Si formation and mold section thickness on the as-cast properties of the Mg–Si system

Fatemeh Asghari<sup>1</sup>, Mehdi Malekan\*<sup>1</sup>, Hamed Mirzadeh<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

\*(corresponding author email address: mmalekan@ut.ac.ir)

**Abstract-** Magnesium alloys have attracted increasing attention due to their low density and high strength-to-weight ratio, which makes them attractive for lightweight engineering applications [1-3]. Despite these advantages, the as-cast mechanical performance of Mg alloys is commonly restricted by insufficient strength and ductility [4]. Alloying is a widely used strategy to improve their behavior, and the Mg-Si system is recognized as an effective in-situ composite route because the addition of Si leads to the formation of Mg<sub>2</sub>Si particles. Since Si has extremely low solubility in Mg, its addition produces eutectic Mg<sub>2</sub>Si and primary Mg<sub>2</sub>Si particles at higher Si levels [5]. Although Mg<sub>2</sub>Si is a hard and thermally stable phase, the as-cast morphology of primary particles is typically coarse and polygonal, which can reduce strength and promote early crack initiation [6].

In this study, the effects of cooling rate and Mg<sub>2</sub>Si particles evolution were systematically examined in eutectic Mg-1.34Si and hypereutectic Mg-3Si alloys. The solidification rate was controlled by casting the alloys into a metallic mold with different section thicknesses, enabling the variation of geometrical modulus (M) and thus cooling rate. Thermal analysis confirmed that decreasing M significantly increased the cooling rate. This approach allowed direct investigation of how cooling rate influences grain size, dendritic features, eutectic morphology, and primary Mg<sub>2</sub>Si particle size. The resulting microstructures were characterized using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD), while shear punch testing (SPT) and hardness measurements were used to assess mechanical behavior. For both alloys, decreasing M (increasing cooling rate) produced pronounced grain refinement. With increasing cooling rate, the eutectic regions became finer and more uniformly distributed. In contrast, the Mg-3Si alloy showed a large number of primary Mg<sub>2</sub>Si particles in addition to the eutectic constituent. These particles became significantly finer with increasing cooling rate. Quantitative analysis demonstrated that the size of primary Mg<sub>2</sub>Si particles decreased substantially at higher cooling rates, confirming the strong influence of solidification conditions on particle evolution. Additionally, the coarsening of grain size in the Mg-3Si alloy was attributed to the exothermic formation of primary Mg<sub>2</sub>Si particles, which increases the latent heat released during solidification and effectively reduces the cooling rate, leading to grain growth. Mechanical evaluation revealed clear distinctions between the two alloys. For Mg-1.34Si, the ultimate shear strength (USS) consistently increased with cooling rate, mainly due to grain refinement and a higher contribution of fine eutectic phases. In contrast, the Mg-3Si alloy exhibited the highest hardness values among the studied compositions, driven by the large volume fraction of hard Mg<sub>2</sub>Si particles. However, its shear strength was significantly lower than that of the eutectic alloy. SPT results indicated that the coarse and polygonal primary Mg<sub>2</sub>Si particles served as stress concentration sites, facilitating crack initiation and propagation. This effect reduced the shear load-bearing capacity. Observations of fractured regions confirmed that cracks preferentially initiated and propagated along Mg<sub>2</sub>Si particles, illustrating the detrimental effect of their morphology on strength.

Overall, the combined microstructural and mechanical findings demonstrated that increasing the cooling rate refined grains and secondary features in both alloys, with the Mg-1.34Si composition showing the highest shear strength due to the synergistic effects of grain refinement and the strengthening contribution of the eutectic constituent. In contrast, the Mg-3Si alloy, despite attaining the greatest hardness because of its high fraction of Mg<sub>2</sub>Si, exhibited the lowest shear strength owing to the presence of coarse primary Mg<sub>2</sub>Si particles that strongly promoted crack initiation.

**Keywords:** Mg-Si alloys; Solidification; Grain refinement; Cooling rate; Mechanical properties.

## REFERENCES

- [1]. Mo, L., Liao, H., Chen, L., Zhao, Y.J., Du, J., 2025. Revealing the heterogeneous nucleation mechanism of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> on impurity Mg<sub>2</sub>Si particles in commercial AZ31 alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 13(7), pp.3122-3133.
- [2]. Alaneme, K.K. and Okotete, E.A., 2017. Enhancing plastic deformability of Mg and its alloys—A review of traditional and nascent developments. *Journal of magnesium and alloys*, 5(4), pp.460-475Y. Sum, Ph. D. Thesis. University of Birmingham. 1989.
- [3]. Bairagi, D. and Mandal, S., 2022. A comprehensive review on biocompatible Mg-based alloys as temporary orthopaedic implants: Current status, challenges, and future prospects. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(3), pp.627-669.
- [4]. Maleki, M., Mirzadeh, H. and Emamy, M., 2022. Improvement of mechanical properties of in situ Mg-Si composites via Cu addition and hot working. *Journal of Alloys and Compounds*, 905, p.164176.
- [5]. De Gouveia, G.L., Garcia, A. and Spinelli, J.E., 2021. Tailoring microstructure and tensile properties of Mg-Si alloys varying solidification cooling rate and Si content. *Materials Science and Engineering: A*, 825, p.141905.
- [6]. Nasiri, N., Emamy, M., Malekan, A. and Norouzi, M.H., 2012. Microstructure and tensile properties of cast Al-15% Mg<sub>2</sub>Si composite: Effects of phosphorous addition and heat treatment. *Materials Science and Engineering: A*, 556, pp.446-453.

## بررسی اثر افزودن گرافن اکساید احیاشده (rGO) بر رفتار خوردگی نانوکامپوزیت Ti-HA تفجوشی شده به روش پلاسمای جرقه ای (SPS)

آروین رخسارطلب آذر<sup>۱\*</sup>، مجید کاوانلوئی<sup>۲</sup>، وحیده شاهدهی فر<sup>۳</sup>

۱- دانشگاه ارومیه-دانشکده فنی مهندسی-گروه مهندسی مواد و متالورژی-دانشجوی کارشناسی ارشد

۲-۳- دانشگاه ارومیه-دانشکده فنی مهندسی-گروه مهندسی مواد و متالورژی-عضو هیات علمی-استادیار

[arvinrokhsartalabazar@gmail.com](mailto:arvinrokhsartalabazar@gmail.com)

### چکیده

از نظر زیست سازگاری تیتانیوم به دلیل تشکیل یک لایه غیر فعال پایدار تیتانیا بر روی سطح آن نسبت به سایر مواد فلزی برتری دارد. هیدروکسی آپاتیت جزء معدنی و اصلی تشکیل دهنده استخوان است که به علت زیست سازگاری بالا در درمان ضایعات استخوان و یا ساخت کاشتنی های مورد استفاده در پزشکی یا ارتوپدی کاربرد فراوان سازگاری زیستی بیومواد فلزی ارتباط بسیار نزدیکی با مقاومت به خوردگی آنها و قابلیت انتقال و جابجایی محصولات خوردگی دارد در این پژوهش بر روی ساخت بیو کامپوزیت بر پایه تیتانیوم با افزودنی های نانو هیدروکسی آپاتیت و گرافن اکساید و بررسی خواص خوردگی و زیست سازگاری آنها تمرکز شد. به این منظور، نمونه های تیتانیوم خالص، تیتانیوم نانو هیدروکسی آپاتیت، تیتانیوم نانو هیدروکسی آپاتیت گرافن اکساید به روش تفجوشی پلاسمای جرقه ای (SPS) در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه و با فشار ۴۰ مگاپاسکال تحت خلا تهیه شدند. جهت سنتز نانوذرات هیدروکسی آپاتیت از روش سل ژل استفاده شد و این ذرات در محدوده ۲۶ nm به دست آمدند. مقاومت به خوردگی نمونه ها به دو روش پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی پس از غوطه وری به مدت ۱ ساعت و ۱۴ روز در محلول شبیه ساز بدن (SBF) مطالعه شد بیشترین مقاومت به خوردگی در هر دو حالت ۱ ساعت و ۱۴ روز ماندگاری در محلول، برای نمونه TH تیتانیوم نانو هیدروکسی آپاتیت حاصل شد.

**کلمات کلیدی:** کامپوزیت بر پایه تیتانیوم، هیدروکسی آپاتیت، گرافن اکساید احیا شده، تفجوشی پلاسمای جرقه ای

### ۱- مقدمه

تیتانیوم از نظر فراوانی نهمین عنصر روی سطح زمین است و بعد از آلومینیوم، آهن و منیزیم چهارمین فلز از دیدگاه فراوانی است. استحکام بالا، دانسیته پایین و خواص عالی خوردگی از جمله خواص اصلی هستند که تیتانیوم را جهت کاربردهای گوناگون مناسب می‌سازند [۱]. از جمله کاربردها میتوان به استفاده در صنایع هوایی به دلیل استحکام بالا دانسیته کم و خواص خزشی مناسب تا دمای ۵۵۰ C اشاره کرد. همچنین استفاده به عنوان مواد پزشکی به دلیل خواص ضد خوردگی و استحکام بالا و کاربرد به عنوان اجزاء در فرآیندهای شیمیایی به دلیل خواص ضد خوردگی میباشد قیمت نسبتا بالای تیتانیوم مانع از استفاده این فلز در صنایعی همچون خودروسازی می‌گردد [۲]. نخستین بار در سال ۱۷۹۱ میلادی تیتانیوم توسط کانی شناس مبتدی ویلیام گرگور کشف شد و او این عنصر را به عنوان یک عنصر جدید در ایلمنیت شناسایی نمود و در سال ۱۷۹۵ میلادی یک شیمیدان آلمانی به نام کلاپروس اکسید یک فلز ناشناخته را شناخت که مشخصات عنصر کشف شده توسط

گرگور را دارا بود و تا سال ۱۹۵۰ تیتانیوم به صورت محدود استفاده می شد. در دهه های اخیر، با پیشرفت در فناوری های ساخت پیشرفته مانند چاپ سه بعدی فلزی و تفجوشی پلاسما، کاربرد تیتانیوم در صنایع پزشکی و هوافضا به طور قابل توجهی افزایش یافته است [۳]. تیتانیوم ۰/۶ در صد پوسته کره زمین را تشکیل داده و این فلز در طبیعت به صورت اکسید (روتیل یا ترکیبی از اکسید و آهن ایلمنیت) وجود دارد [۴].

هیدروکسی آپاتیت  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$  به دلیل شباهت ساختاری و شیمیایی با فاز معدنی استخوان و دندان، ماده ای بسیار زیست فعال و زیست سازگار محسوب می شود [۵] و نقش مؤثری در القای استخوان سازی و اتصال مستقیم ایمپلنت به بافت استخوان دارد. با این حال، شکنندگی ذاتی و مقاومت پایین در برابر خوردگی، استفاده از HA را به صورت خالص برای کاربردهای تحمل بار محدود می سازد. از این رو، استفاده از HA به عنوان فاز تقویت کننده یا پوشش دهنده در ترکیب با فلزات زیست سازگار مانند تیتانیوم، به منظور ترکیب استحکام فلز با زیست فعالی سرامیک مورد توجه قرار گرفته است. از آنجا که هیدروکسی آپاتیت به عنوان یک فاز معدنی حدود ۷۰ درصد استخوان انسان را تشکیل داده است، انواع مصنوعی آن مطلوب و مطابق میل بدن میباشند و بسیار زیست سازگار هستند. این ویژگی باعث شده HA به طور گسترده در پوشش های ایمپلنت و مهندسی بافت استخوانی استفاده شود [۶]. از سالهای پیش تاکنون محققین بسیاری هیدروکسی آپاتیت را سنتز کرده اند و آن را بصورت کاشتنی در جراحی برای استخوان های بلند استفاده کردند که نتایج امیدوار کننده ای را بدست آوردند [۷].

ابتدا مونرو و همکاران [۸] در سال ۱۹۷۱ امکان استفاده از هیدروکسی آپاتیت را به عنوان کاشت بدنی استخوان و دندان مطرح کردند. در پی آن ها بارد در سال ۱۹۷۴ کاربرد هیدروکسی آپاتیت را در ارتوپدی و نری در سال ۱۹۷۵ استفاده از آن را در معالجات دندانی پیشنهاد کردند [۹]. گام مهم بعدی در پیشرفت بیوسرامیک های آپاتیتهای را جارچو و همکاران در سال ۱۹۷۶ برداشتند. آنها فرایندی را ابداع کردند که بر اساس آن، امکان تهیه کاشت های بدنی متراکم از جنس هیدروکسی آپاتیت با استحکام مکانیکی قابل قبول فراهم آمد [۱۰]. یک سال بعد آکی و همکاران [۱۱] نشان دادند که از هیدروکسی آپاتیت متراکم میتوان به عنوان ریشه دندان تحت بار مکانیکی استفاده کرد. به زودی جارچو و همکاران دریافتند که پس از تثبیت کاشت های بدنی هیدروکسی آپاتیتهای متراکم در بدن بین استخوان و هیدروکسی آپاتیت مستقیماً پیوندی به وجود می آید [۱۲]. کاربردهای کلینیکی هیدروکسی آپاتیت از آن پس سریعاً گسترش یافت در سال ۱۹۸۷، بوین و همکاران از پودر هیدروکسی آپاتیت در معالجات دندانی بهره گرفتند [۱۳]. در سال ۱۹۸۰ کنت و همکاران [۱۴] از گرانولهای هیدروکسی آپاتیت به منظور بازسازی و ترمیم فک استفاده کردند. دنیسن همکاران در سال ۱۹۷۹ در اروپا هیدروکسی آپاتیت متراکم را در عمل به عنوان ریشه دندان به کار بردند [۱۵].

افزودن نانومواد پیشرفته‌ای همچون اکسید گرافن احیاشده (rGO) به سامانه‌های Ti-HA می‌تواند ضمن بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی، نقش مؤثری در افزایش مقاومت به خوردگی ایفا کند. rGO با ساختار دوعبده، رسانایی الکتریکی بالا و پایداری شیمیایی خود، لایه‌های مانع مؤثری در برابر نفوذ گونه‌های خوردنده ایجاد می‌کند و با کاهش سرعت انحلال فاز HA، موجب افزایش پایداری شیمیایی و دوام کامپوزیت در محیط‌های زیستی می‌شود. همچنین حضور rGO سبب بهبود پیوند بین فازهای فلزی و سرامیکی شده و می‌تواند انتشار ترک و حفرات ناشی از خوردگی را محدود نماید. تولید اکسید گرافن (GO) ابتدا با تولید اکسید گرافیت آغاز می‌شود. فرآیند تولید اکسید گرافیت مراحل مختلفی را طی کرده است، اما همه آنها شامل تصفیه گرافیت با اکسیدان‌ها و اسیدهای قوی هستند [۱۶]. در سال ۲۰۰۰ برای نخستین بار، گرافن توسط نووسلف و گایم (Novoselov & Geim) با روش لایه‌برداری مکانیکی از گرافیت معرفی شد که نقطه عطفی در علم نانومواد بود [۱۷]. اکسید گرافیت اولین بار توسط Brodie [۱۸] در سال ۱۸۵۹ با تصفیه پودر گرافیت با اسید نیتریک و نیترات پتاسیم تهیه شد. سپس این روش تولید در طول سال‌ها توسط Staudenmeier [۱۹] در سال ۱۸۹۸، سپس توسط Hofman [۲۰] در سال ۱۹۳۷ و بعداً در سال ۱۹۵۸ توسط Hummers و Offeman [۲۱] به روش‌های مختلفی اصلاح شده است. در سال ۲۰۱۰، Tour و همکارانش [۲۲] "روش اصلاح‌شده Hummers" را با افزایش بازده واکنش و سرعت اکسیداسیون بالاتر بدون تولید گازهای سمی گزارش کردند.

ترکیب تیتانیوم، هیدروکسی‌آپاتیت و rGO یک نانوکامپوزیت چندفازی ایجاد می‌کند که تیتانیوم نقش اسکلت مکانیکی و پایه مقاوم در برابر خوردگی را دارد، HA زیست‌فعالی و استخوان‌سازی را تقویت می‌کند و rGO موجب افزایش پایداری شیمیایی و محافظت از سطح در برابر واکنش‌های الکتروشیمیایی مخرب می‌شود. از آنجا که یکی از عوامل کلیدی در عملکرد و دوام ایمپلنت‌ها، پایداری خوردگی در محیط‌های شبیه بدن است، بررسی رفتار خوردگی نانوکامپوزیت Ti-HA-rGO اهمیت ویژه‌ای دارد. به‌ویژه زمانی که این کامپوزیت با روش پیشرفته تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای (SPS) تولید شود، که منجر به ریزساختاری متراکم و یکنواخت، پیوند بین‌فازی قوی و احتمالاً مقاومت خوردگی بهینه می‌گردد. در نتیجه، مطالعه اثر rGO بر رفتار خوردگی نانوکامپوزیت Ti-HA تفجوشی‌شده با SPS می‌تواند دیدگاه جدیدی در توسعه مواد ایمپلنتی مقاوم‌تر و پایدارتر ارائه دهد.

تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای (SPS) یک فناوری نوین و سریع است که امکان اتصال ذرات در مواد هادی و غیرهادی را فراهم می‌کند. در این روش، پالس‌های جریان مستقیم (DC) با آمپر بالا و ولتاژ پایین به‌صورت لحظه‌ای جرقه‌های پلاسمای بین ذرات پودر ایجاد می‌کنند و با اعمال فشار محوری همزمان، قطعات فشرده و یکنواخت با ریزساختار متراکم تولید می‌شوند. این



فرآیند در دما و زمان کمتر نسبت به روش‌های تفجوشی سنتی انجام می‌شود و باعث کاهش رشد دانه و حفظ ویژگی‌های ذرات نانو می‌گردد. به گفته Munir و همکاران (۲۰۰۶)، فرآیند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای (SPS) یکی از روش‌های نوین و سریع تفجوشی است که با اعمال پالس‌های جریان مستقیم (DC) در کنار فشار محوری، باعث ایجاد جرقه‌های پلاسمای بین ذرات پودر و در نتیجه فشردگی یکنواخت در دما و زمان کمتر نسبت به روش‌های مرسوم می‌شود. در این روش، پالس‌های جریان مستقیم با آمپر بالا و ولتاژ پایین به صورت لحظه‌ای جرقه‌های پلاسمای بین ذرات پودر ایجاد می‌کنند و با اعمال فشار محوری همزمان، قطعات فشرده و یکنواخت با ریزساختار متراکم تولید می‌شوند. تاریخچه SPS به اواخر دهه ۱۹۳۰ بازمی‌گردد و در دهه ۱۹۶۰ در ژاپن به نام تفجوشی جرقه‌ای معرفی شد، اما به دلیل محدودیت تجهیزات و هزینه، توسعه گسترده نیافت. از اواسط دهه ۱۹۸۰ تا اوایل ۱۹۹۰، نسل دوم دستگاه‌های آزمایشگاهی SPS با فشار و جریان‌های بالاتر توسعه یافت و نسل سوم امروزی با ولتاژ پایین و جریان‌های بسیار بالا، امکان تولید سرامیک‌های پیشرفته، کامپوزیت‌ها و قطعات متالورژی پودر با کیفیت بالا را فراهم کرده است. مزایای SPS شامل فشردگی یکنواخت، حفظ ریزساختار نانو، کاهش زمان و دمای فرآیند و قابلیت اعمال به مواد سرامیکی و فلزی است. به این دلیل، SPS به‌ویژه در تحقیق و توسعه نانو کامپوزیت‌ها و مواد پیشرفته کاربرد گسترده‌ای یافته است و با نام‌های EPAC، PECS یا FAST نیز شناخته می‌شود [۲۳].

با وجود مطالعات گسترده بر روی نانو کامپوزیت‌های پایه تیتانیوم، بررسی اثر گرافن اکساید احیاشده بر رفتار خوردگی نانو کامپوزیت Ti-HA تاکنون گزارش نشده است. بنابراین، هدف این پژوهش مطالعه تأثیر rGO بر ریزساختار و به‌ویژه رفتار خوردگی نانو کامپوزیت Ti-HA پس از تفجوشی جرقه‌ای است.

## ۲- روش پژوهش

در این پژوهش برای ساخت نمونه‌ها از پودر تیتانیوم (با اندازه ذرات کمتر از ۴۵ میکرومتر و خلوص بیشتر از ۹۹ درصد، تولید کشور بلژیک)، نانو گرافن اکساید احیا شده (با تعداد لایه ۶ تا ۱۰ عدد با ضخامت لایه متوسط ۵ نانومتر و خلوص ۹۸ درصد ساخت شرکت elements) و هیدروکسی آپاتیت سنتز شده به روش سل-ژل و با دانه بندی نانومتری استفاده شد.

سپس جهت سنتز نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت محلول ۰/۵ مولار پنتا اکسید دی فسفر (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) و (۱/۶۷) مولار کلسیم نیترات چهار آبه (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) به صورت جداگانه در اتانول تهیه شدند و به وسیله همزن مغناطیسی هر کدام از محلول‌ها به مدت ۳۰ دقیقه همگن سازی شدند. در مرحله بعد محلول پنتا اکسید دی فسفر به آرامی و به صورت قطره قطره به محلول کلسیم نیترات که در حال خوردن بود اضافه شد تا سل تشکیل شود. سپس محلول به دست آمده به مدت ۳ ساعت

هم زده شده و ژل شفاف حاصل شد. ژل به دست آمده به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد نگهداری شد تا بطور کامل خشک شود. عملیات کلسیناسیون ماده حاصل به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد در کوره انجام شد تا مواد آلی و فرار آن تجزیه شده و خارج شوند.

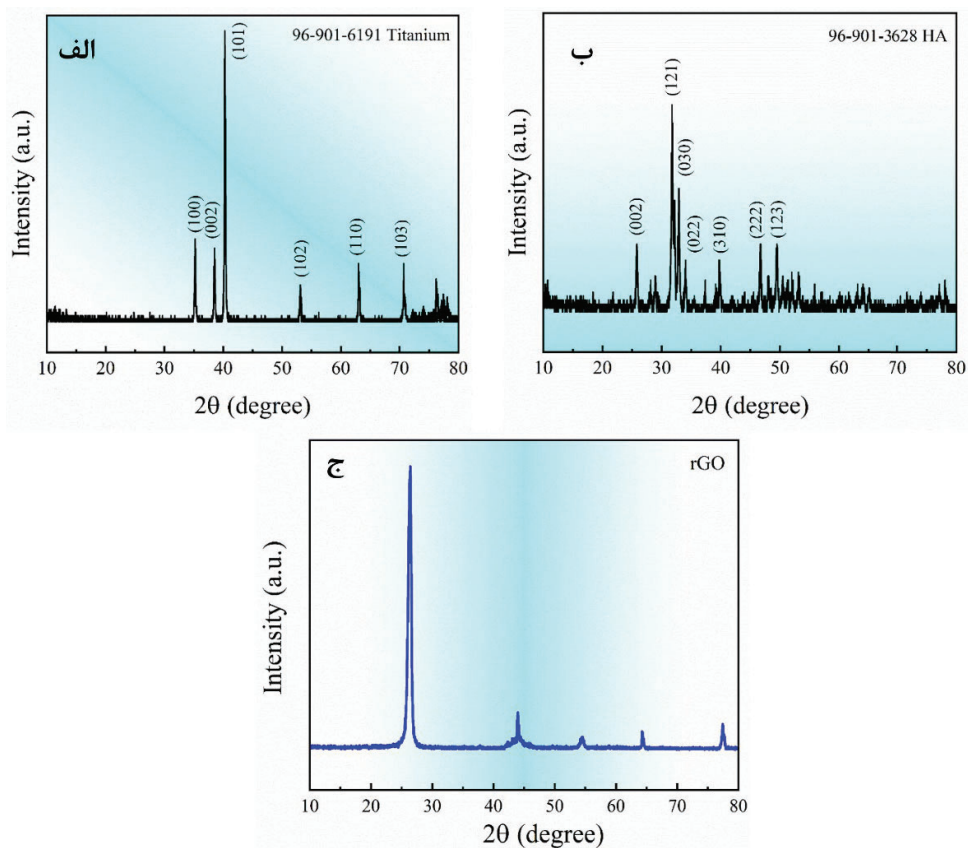
پودرهای مواد اولیه بر اساس سه نمونه تیتانیم خالص، تیتانیم - ۱۰ درصد حجمی نانو هیدروکسی آپاتیت، تیتانیم - ۸ درصد حجمی نانو هیدروکسی آپاتیت ۲ درصد حجمی گرافن اکساید احیاء شده با استفاده از ترازوی دیجیتال توزین شدند. سپس مخلوط سازی با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه و مدت زمان یک ساعت و نسبت گلوله به پودر ۱۰ به ۱ در محفظه ای از جنس فولاد سخت شده با گلوله های زیرکونیایی تحت اتمسفر آرگون (برای جلوگیری از اکسید شدن فلز تیتانیم انجام شد. لازم به ذکر است جهت تهیه نمونه های حاوی نانو هیدروکسی آپاتیت و گرافن اکساید احیاء شده، برای جلوگیری از تجمع و کلوخه شدن نانوذرات ابتدا پودر گرافن اکساید احیاء شده با اتانول در یک حمام اولتراسونیک Sonicator 500 USA با توان ۲۶۵ وات به مدت ۲۰ دقیقه پراکنده سازی شد. سپس پودر هیدروکسی آپاتیت به ظرف حاوی گرافن اکساید اضافه شده و مجدداً به مدت ۲۰ دقیقه پراکنده سازی انجام شد. در نهایت، پودر تیتانیم به آن اضافه شد. نمونه ها به روش تفجوشی با جرقه پلاسما (SPS) در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه با فشار ۴۰ MPa تهیه شدند. سرانجام نمونه های تیتانیم خالص (T) تیتانیم - ۱۰ درصد حجمی نانو هیدروکسی آپاتیت (TH) و تیتانیم - ۲ درصد حجمی گرافن اکساید احیاء شده - ۸ درصد حجمی نانو هیدروکسی آپاتیت (THG) نامگذاری شدند.

جهت بررسی میزان زیست پذیری نمونه ها و تمایل آنها به حمایت از رشد عوامل استخوانی از آزمون غوطه وری در محلول شبیه ساز بدن (SBF) استفاده شد. نمونه ها به مدت ۱۴ روز درون محلول با دمای ۳۷ درجه سانتیگراد قرار گرفتند و مقاومت به خوردگی نمونه های تفجوشی شده با استفاده از آزمونهای پلاریزاسیون و امپدانس اندازه گیری شد. برای آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بازه فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز با دامنه پتانسیل ۱۰ میلی ولت در پتانسیل خوردگی (E<sub>corr</sub>) انتخاب شد.

مورفولوژی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت، پودرهای اولیه و رسوبات پس از غوطه وری در محلول SBF توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با استفاده از دستگاه TESCAN Mira3 مجهز به طیف سنجی پراکندگی انرژی (EDS) جهت آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفت.

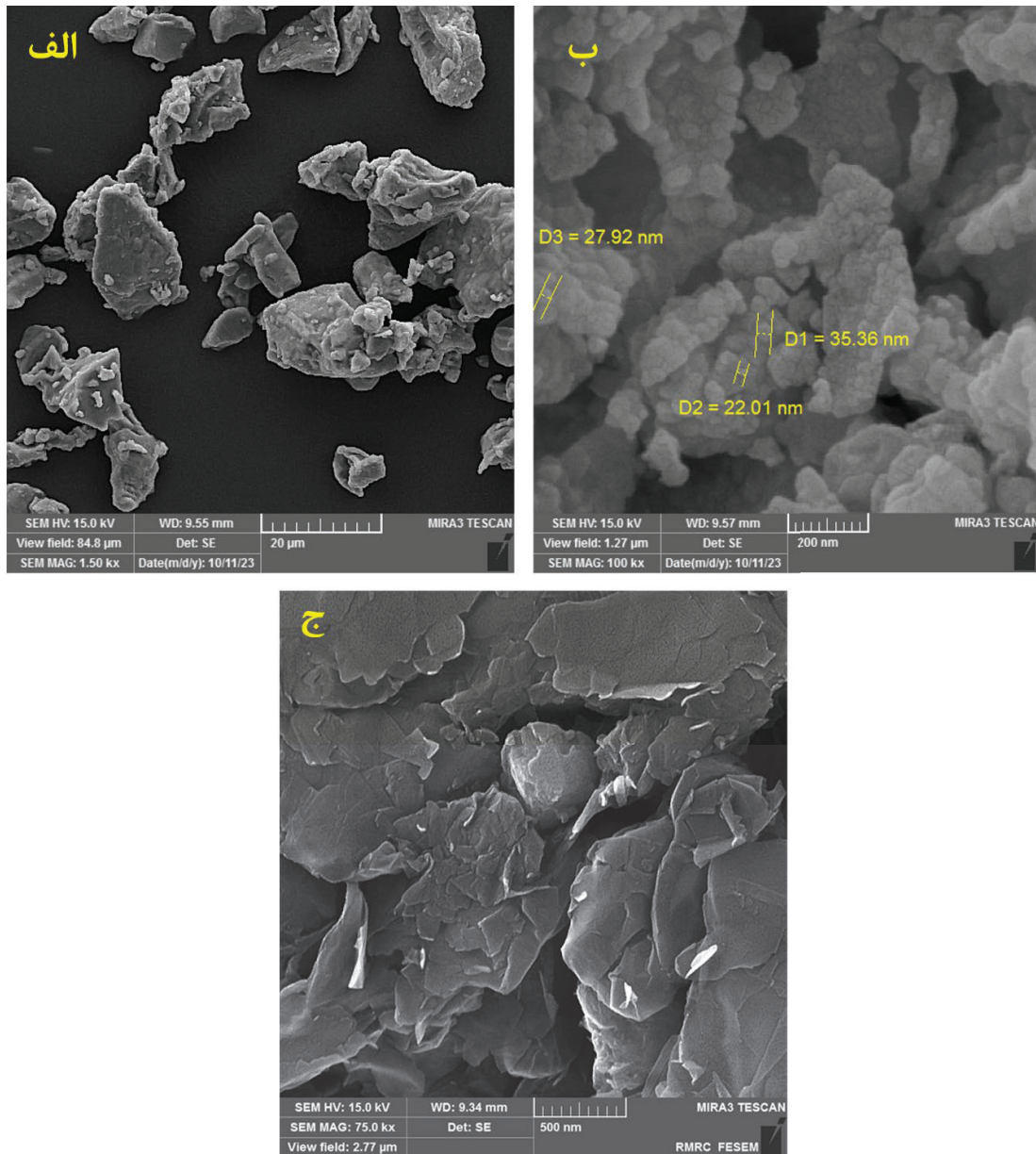
برای مطالعه فازی از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. الگوی XRD نمونه‌ها با استفاده از تابش تک رنگ  $\text{CuK}\alpha$  در محدوده ۱۰ تا ۹۰ درجه به دست آمد. از نرخ پوشش و نرخ زمانی به ترتیب ۰/۰۴ درجه و ۰/۵ ثانیه استفاده گردید. تجزیه و تحلیل الگوهای XRD با استفاده از نرم افزار Xpert Highscore Plus انجام شد.

شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای اولیه را نشان می‌دهد همانطور که در شکل (الف) نشان داده شده است پیک‌ها مربوط به ماده تک فاز تیتانیوم با ساختار هگزاگونال میباشد و در شکل (ب) مشاهده می‌شود الگوی پراش پیک‌ها مربوط به هیدروکسی آپاتیت با ساختار هگزاگونال با فرمول شیمیایی  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  می‌باشد. هیچ پیک اضافه‌ای که نشان دهنده وجود فاز ثانویه باشد مشاهده نمی‌شود. و در شکل (ج) پرتو اشعه ایکس گرافن اکساید احیا شده را نشان می‌دهد.



شکل (۱). الگوی پراش اشعه ایکس از پودر (الف) تیتانیوم (ب) هیدروکسی آپاتیت (ج) گرافن اکساید احیا شده

جهت معرفی ریزساختار اولیه مواد مورد استفاده، تصاویر FESEM از پودرهای تیتانیوم، هیدروکسی آپاتیت و گرافن اکساید احیا شده آورده شده است. این تصاویر مورفولوژی ذرات، اطلاعاتی درباره شکل و پراکندگی ذرات اولیه ارائه می‌کنند نمایش این تصاویر در بخش مقدمه تنها با هدف یک دید کلی از ویژگی‌های فیزیکی مواد اولیه و تفاوت مورفولوژیکی آن‌ها است.

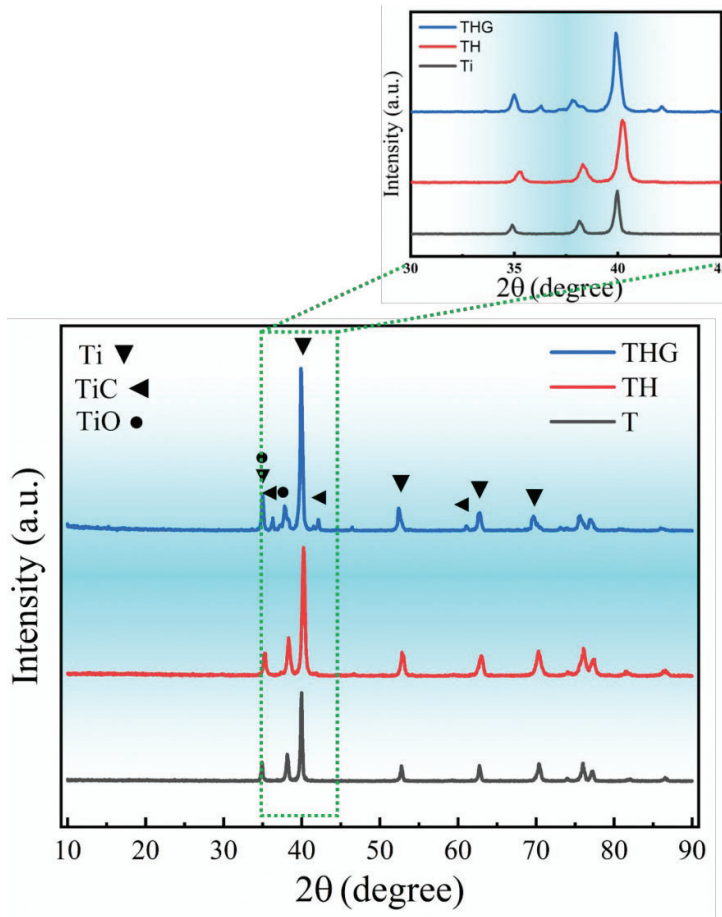
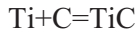


شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر الف) تیتانیوم ب) هیدروکسی آپاتیت ج) گرافن اکساید احیا شده

### ۳- نتایج، بحث

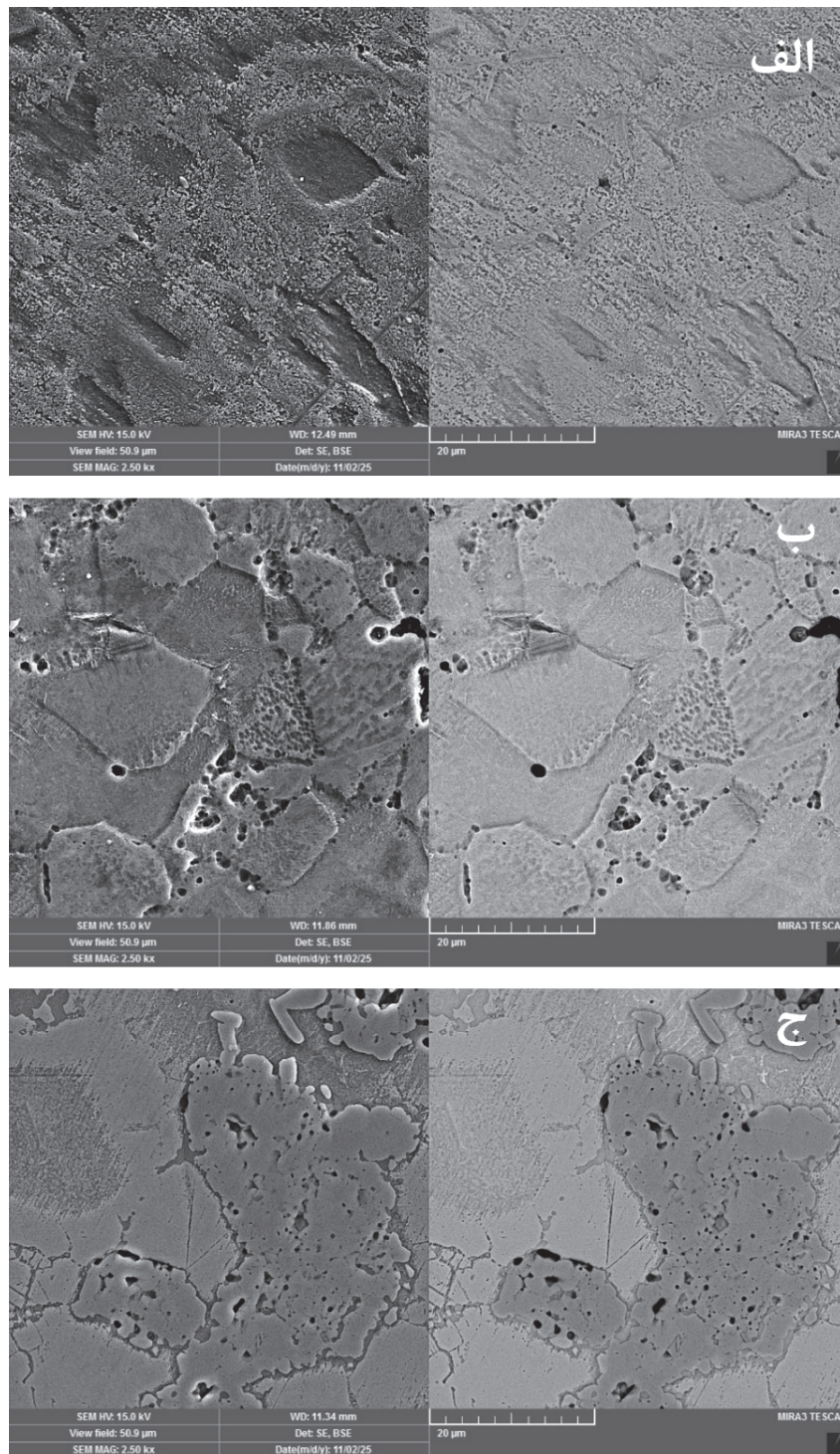
شکل (۳) الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه THG تف جوشی پلاسمای جرقه ای SPS را نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشخص است اکثر پیک ها مربوط به فاز تیتانیوم با ساختار هگزاگونال و گروه فضایی p63mmc مطابق با الگوی مرجع ۸۵۱۸-۹۰۰-۹۶ می باشد. همچنین پیک های مربوط به دو فاز مکعبی کاربید تیتانیوم (۵۹۱-۰۰۹۲-۹۶) با گروه

فضایی mmc و اکسید تیتانیوم (۹۶-۱۵۲-۹۰۱۶) بصورت هگزاگونال با گروه فضایی p31c نیز در الگوی پراش مشاهده می‌شوند. فاز کاربیدی اکسید تیتانیوم از فازهای سخت و با استحکام بالا بشمار آمده و همچنین خواص زیست‌فعالی مناسبی دارد. بنابراین مشاهده این فاز در الگوی پراش ماده نه تنها مشکلی ندارد بلکه در جهت بهبود خواص نانوکامپوزیت می‌تواند مفید واقع شود. فاز کاربید تیتانیوم به دلیل واکنش تیتانیوم با اکسید گرافن طبق واکنش زیر تولید شده است.



شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه Ti-HA-rGO تف جوشی پلاسمای جرقه ای شده SPS.

در شکل (۴) تصاویر FE-SEM از اثر افزودن هیدروکسی‌آپاتیت و گرافن‌اکساید احیاشده بر ریزساختار نمونه‌های کامپوزیتی پایه تیتانیوم، ارائه شده‌اند. این تصاویر که شامل نمونه‌های الف) تیتانیوم خالص ب) تیتانیوم-هیدروکسی‌آپاتیت ج) تیتانیوم-هیدروکسی‌آپاتیت-گرافن‌اکساید احیاشده را پس از اچ شیمیایی نشان می‌دهند. در ادامه، مقایسه مورفولوژی سطح، میزان تخلخل، توزیع فازهای تقویت‌کننده و اثر آن‌ها بر ریزساختار گزارش شده است.



شکل ۴. تصاویر FE-SEM نمونه‌های (الف) Ti (ب) Ti-HA (ج) Ti-HA-rGO زینتر شده به روش SPS پس از اچ شیمیایی

ریزساختار سه نمونه شامل تیتانیوم خالص (T)، تیتانیوم-هیدروکسی‌آپاتیت (Ti-HA) و تیتانیوم-هیدروکسی‌آپاتیت-گرافن‌اکساید احیاشده (Ti-HA-rGO) با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت. تصاویر FE-SEM تغییرات واضحی را در مورفولوژی سطح، میزان تخلخل و نحوه توزیع فازهای تقویت‌کننده نشان می‌دهند.

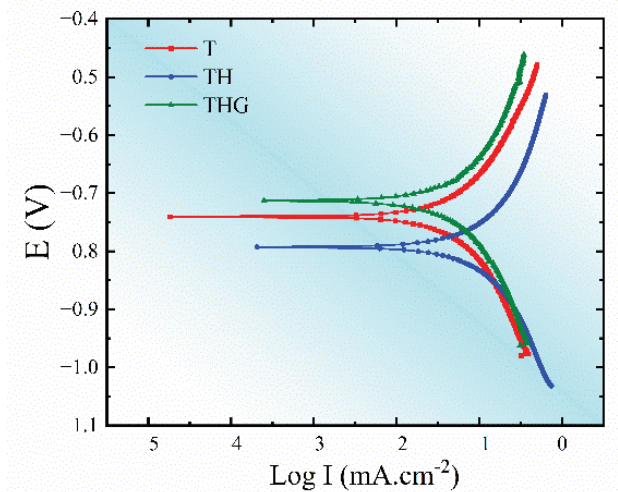
ساختار نمونه تیتانیوم خالص دارای دانه‌های نسبتاً یکنواخت با مرزدانه‌های مشخص است. اج شیمیایی باعث آشکار شدن مرزدانه‌ها و برجسته‌شدن بافت بلوری گردیده و سطحی یکدست و فاقد فاز ثانویه را ایجاد کرده است. تخلخل مشاهده شده بسیار محدود و عمدتاً شامل حفرات پراکنده می‌باشد که نشان‌دهنده تراکم مناسب نمونه در فرآیند SPS است. این ساختار همگن بیانگر سینترینگ مؤثر و عدم وقوع هرگونه واکنش جانبی در حین فرآیند است. افزودن هیدروکسی‌آپاتیت سبب تغییر قابل توجه در ریزساختار تیتانیوم شده است. دانه‌های Ti نسبت به نمونه خالص رشد بیشتری نشان می‌دهند و مرزدانه‌های چندضلعی‌تر و برجسته‌تری مشاهده می‌شود. توزیع HA یکنواخت نبوده و در بسیاری از نواحی به صورت تجمعات موضعی ظاهر شده است. حضور HA موجب افزایش تخلخل کلی نمونه شده و حفرات بزرگ‌تر و نامنظم‌تر در مجاورت این فاز مشاهده می‌شود. این موضوع به دلیل ترشوندگی محدود HA روی Ti و اختلاف ضریب انبساط حرارتی دو فاز می‌باشد که می‌تواند موجب ایجاد ریزترک یا ناحیه‌های جدایش در فصل مشترک شود. نمونه حاوی rGO تفاوت‌های چشمگیری با دو نمونه دیگر دارد. وجود گرافن اکساید احیاشده موجب تشکیل خوشه‌های بزرگ و نامنظم HA-rGO شده است که به صورت نواحی روشن با مرزبندی نامشخص و بافت دانه‌ریز قابل مشاهده‌اند. این خوشه‌ها باعث افزایش قابل توجه میزان تخلخل و ایجاد حفرات متعدد ریز و درشت درون و اطراف تجمعات شده‌اند. همچنین در مجاورت این نواحی، انسجام ریزساختار Ti مختل شده و مرزدانه‌ها پیوستگی کمتری نسبت به دو نمونه اول دارند. این رفتار می‌تواند ناشی از آگلومره شدن rGO، ترشوندگی ضعیف Ti-rGO و پایداری حرارتی متفاوت فازهای موجود در دمای SPS باشد. به طور کلی، نمونه Ti-HA-rGO بیشترین میزان تخلخل و ناهمگنی ساختاری را در میان سه نمونه نشان می‌دهد. نتایج FE-SEM نشان می‌دهد که افزودن HA و به‌ویژه rGO اثر قابل توجهی بر مورفولوژی و تراکم نمونه‌ها دارد. در حالی که تیتانیوم خالص دارای ساختاری متراکم و یکنواخت است، افزودن HA موجب افزایش تخلخل و کاهش همگنی می‌شود. حضور rGO این اثر را تشدید کرده و باعث ایجاد خوشه‌های بزرگ، تخلخل بیشتر و اختلال در انسجام مرزدانه‌های Ti می‌شود.

### ۱- بررسی مقاومت به خوردگی (پلاریزاسیون Tafel)

منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به نمونه‌های T، TH، THG در محلول SBF در شکل ۵ جهت مقایسه نشان داده شده‌اند. این منحنی‌ها رابطه بین پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی را نشان می‌دهند. همچنین برای بررسی سرعت خوردگی نمونه‌ها در معرض محیط خورنده استفاده می‌شوند. چگالی جریان خوردگی بیشتر، نشان‌دهنده سرعت خوردگی بالاتر و در نتیجه مقاومت به خوردگی کمتر است. داده‌های الکتروشیمیایی شامل جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی، که از منحنی‌های پلاریزاسیون محاسبه می‌شوند، مقاومت پلاریزاسیون از رابطه اشتون-گری و سرعت خوردگی محاسبه شده و در جدول ارائه شده است.

مقایسه منحنی‌های پلاریزاسیون شکل (۵) و داده‌های جدول (۱) نشان می‌دهد پتانسیل خوردگی تیتانیوم Ti از TH بالاتر است. این امر را می‌توان به پایداری ترمودینامیکی بالاتر اکسید تیتانیوم نسبت داد. با افزودن اکسید گرافن مقدار پتانسیل خوردگی به مقادیر بالاتر انتقال پیدا کرده است. در واقع پتانسیل خوردگی نمونه THG از سایر نمونه‌ها بالاتر و مقدار (-۰.۷۱) ولت می‌باشد که نسبت به تیتانیوم خالص (-۰.۷۴) به مقادیر نجیب‌تر به دلیل وجود گرافن انتقال پیدا کرده است. همچنین می‌توان گفت بیشترین چگالی جریان خوردگی مربوط به نمونه HA بوده و کمترین چگالی جریان خوردگی مربوط به نمونه THG می‌باشد. به عبارتی می‌توان گفت اضافه کردن هیدروکسی‌آپاتیت به تنهایی منجر به خوردگی بیشتر نمونه

شده در حالیکه اضافه کردن توامان اکسیدگرافن به آن خواص خوردگی را بهبود داده است. دلیل مقاومت به خوردگی پایین نمونه TH میتواند تعامل نانوذرات با زمینه و تخلخل احتمالی بیشتر باشد.



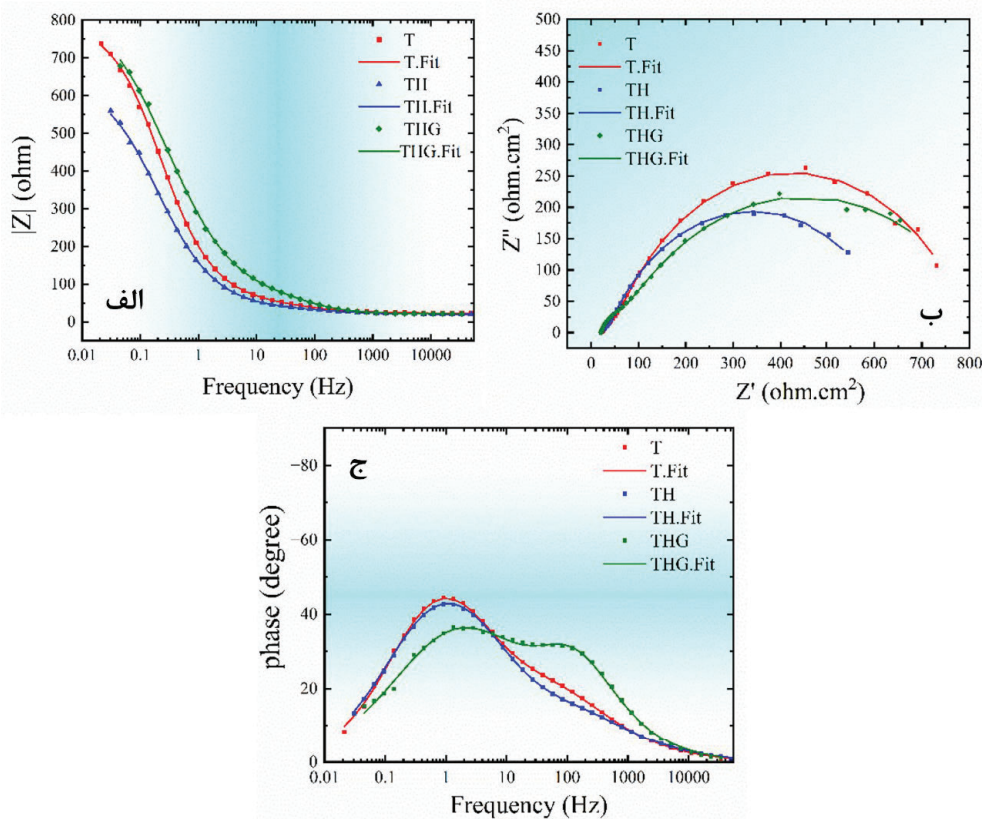
شکل ۵. منحنی های پلاریزاسیون تافلی مربوط به نمونه های تیتانیوم Ti، نانوکامپوزیت Ti-HA و نمونه Ti-HA-rGO در محلول SBF

جدول (۱) مقادیر چگالی جریان، پتانسیل، سرعت و مقاومت پلاریزاسیون حاصل از برون یابی تافلی منحنی های پلاریزاسیون نمونه های

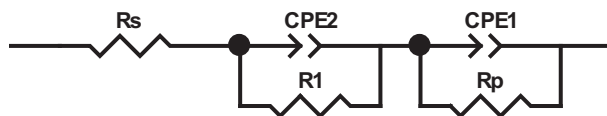
Ti، Ti-HA و Ti-HA-rGO در محلول SBF.

مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) Kohm.cm <sup>2</sup>	سرعت خوردگی Corr rate mm/year	شیب کاتدی $\beta_c$ V/dec	شیب آنودی $\beta_a$ V/dec	پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) (V)	چگالی جریان خوردگی ( $I_{corr}$ ) mA.cm <sup>2</sup>	نمونه
959.07	0.009413	-0.12	0.12	-0.74	0.0000272	Ti(T)
534.217	0.01725	-0.119	0.127	-0.79	0.00005	TiHA(TH)
1026.1	0.007929	-0.118	0.095	-0.71	0.0000223	TiHA- GO(THG)

منحنی های نایکوئست، بد و فاز مربوط به نمونه های T، TH، THG در محلول SBF در شکل (۶) جهت مقایسه نشان داده شده اند. دستگاه EIS برای بررسی رفتار خوردگی الکتروشیمیایی نمونه های (T)، (TH) و (THG) اندازه گیری شد. نمودار Bode شکل ۶ (الف) و نمودار Nyquist شکل ۶ (ب) نشان می دهد که نمونه T بیشترین امپدانس در فرکانس های پایین و بزرگترین قطر نیم دایره را دارد که نشان دهنده بیشترین مقاومت شارژ و بهترین عملکرد در برابر حمله الکتrolیتی است. نمونه TH دارای کوچکترین قطر نیم دایره و کمترین Z در فرکانس پایین است که حاکی از رفتار محافظتی ضعیف تر پوشش HA است احتمالاً به علت تخاقل یا چسبندگی ناکافی پوشش که مسیر های الکتrolیتی به سطح فلز ایجاد کرده است افزودن rGO به نمونه THG بهبود نسبی رفتار را نسبت به TH نشان می دهد (افزایش نیم قطر و |Z|). با این حال THG کامل به تیتانیوم خالص نمی رسد. شکل فاز برای THG نشان دهنده وجود دو زمانه الکتروشیمیایی احتمالی است که می تواند ناشی از ساختار لایه ای پوشش (HA/rGO) و فرایندهای زیرین سطح تیتانیوم باشد. نتیجه کلی نشان میدهد که در شرایط فرآوری و شرایط آزمایش فعلی، پوشش HA به تنهایی محافظت قابل توجهی نسبت به تیتانیوم خالص ایجاد نکرده؛ افزودن rGO تا حدی عملکرد را بهبود می بخشد اما توزیع، چسبندگی و تخلخل پوشش نقش تعیین کننده ای دارند.



شکل ۶. منحنی های امپدانس الف) Bode (ب) Nyquist (ج) Phase مربوط به نمونه های تیتانیوم Ti، نانوکامپوزیت Ti-HA و نمونه Ti-HA- rGO در محلول SBF



شکل ۷. مدار معادل الکتروشیمیایی استفاده شده برای مدلسازی نتایج آزمون EIS برای نمونه های تف جوشی شده تیتانیوم Ti، نانوکامپوزیت Ti-HA و نمونه HA

این مدار شامل یک مقاومت سری ( $R_s$ ) در کنار دو شاخه موازی است که هر یک نشان‌دهنده یک فرآیند الکتروشیمیایی مجزا در سطح نمونه می‌باشد. شاخه نخست از ترکیب موازی  $R_1$  و  $CPE_2$  تشکیل شده است که بیانگر رفتار لایه سطحی غیرایده‌آل و ویژگی‌های مرتبط با لایه اکسیدی اولیه یا ناهمگنی‌های سطحی است. شاخه دوم از  $R_p$  و  $CPE_1$  تشکیل شده است که به‌عنوان مؤلفه اصلی انتقال بار در فصل مشترک الکترولیت-نمونه عمل می‌کند و بنابراین  $R_p$  به‌عنوان مقاومت قطبش یا مقاومت خوردگی در نظر گرفته می‌شود. استفاده از عناصر  $CPE$  به جای خازن ایده‌آل به دلیل رفتار دی‌الکتریک غیرخطی و ناهمگنی سطح اجتناب‌ناپذیر در نمونه‌های متال-کامپوزیت انتخاب شده است. انتخاب این مدار بر اساس انطباق مناسب آن با منحنی نایکوئیست و فراهم کردن امکان تفکیک دو فرآیند همزمان انتقال بار و رفتار لایه سطحی انجام شده است.

جدول (۲) نتایج حاصل از تطبیق منحنی های امپدانس با مدار معادل برای نمونه های تف جوشی شده بعد از غوطه وری در محلول SBF

	T	TH	THG
$R_s$ ( $\Omega.CM^2$ )	22.36	19.68	20.55
$R_1$ ( $\Omega.CM^2$ )	745	609	798
$C_1$ ( $F.CM^{-2}$ )	0.0013576	0.0017976	0.0010407
$N_1$	0.76	0.71	0.63
$R_p$ ( $\Omega.CM^2$ )	33	17	34
$C_2$ ( $F.CM^{-2}$ )	0.0011388	0.0012965	0.00022669
$N_2$	0.6	0.5	0.8
$X_2$	0.00022032	0.00012141	0.00042607
SUM	0.016084	0.0086203	0.027695



نتایج XRD نشان داد که ساختار اصلی نمونه‌ها فاز هگزاگونال تیتانیوم است و افزودن rGO منجر به تشکیل فازهای TiC و TiO<sub>2</sub> شده که به عنوان فازهای سخت و پایدار شناخته می‌شوند و می‌توانند به بهبود خواص مکانیکی کمک کنند. مشاهدات ریزساختاری از طریق FESEM نشان داد که تیتانیوم خالص ساختاری متراکم و یکنواخت دارد. افزودن هیدروکسی آپاتیت سبب افزایش تخلخل، ناهمگنی و انباشته شدن موضعی فاز HA شده است. حضور rGO این اثر را تشدید کرده و منجر به ایجاد خوشه‌های HA-rGO، افزایش تخلخل و کاهش پیوستگی مرزخانه‌های Ti در نمونه THG شده است. با وجود این ریزساختار نسبتاً متخلخل، تشکیل فازهای سخت TiC/TiO<sub>2</sub> موجب بهبود سختی و افزایش پایداری نسبی نمونه شده است. نتایج پلاریزاسیون تافلی نشان داد که افزودن HA به تنهایی مقاومت خوردگی را کاهش می‌دهد و نمونه TH بیشترین چگالی جریان خوردگی را دارد. در مقابل، نمونه THG با حضور rGO کمترین icorr را نشان داده و پتانسیل خوردگی آن به سمت مقادیر نجیب‌تر منتقل شده است. آزمون EIS نیز این رفتار را تأیید کرد؛ به طوری که نمونه Ti بیشترین امپدانس و نمونه TH کمترین مقاومت انتقال بار را ارائه داد. افزودن rGO عملکرد خوردگی نمونه TH را تا حد قابل توجهی بهبود داد. هرچند مقاومت آن هنوز از تیتانیوم خالص پایین‌تر است. به طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که ترکیب همزمان HA و rGO می‌تواند سختی و مقاومت خوردگی نمونه را نسبت به Ti-HA افزایش دهد و تعادلی مناسب بین خواص مکانیکی و پایداری الکتروشیمیایی ایجاد کند. بنابراین، نانوکامپوزیت Ti-HA-rGO می‌تواند گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای زیست‌پزشکی باشد که نیازمند بهبود همزمان استحکام، زیست‌فعالی و مقاومت به خوردگی هستند.

## ۵- مراجع

۱. Callister WD, Rethwisch DG. Materials Science and Engineering: An Introduction, 10th. Wiley; 2018.
۲. Tamirisakandala S, Bhat R, Vedam B. Recent advances in the deformation processing of titanium alloys. Journal of Materials Engineering and Performance. 2023;17(1):114.
۳. Marin E, Lanzutti A. Biomedical applications of titanium alloys: a comprehensive review. Materials. 2023;17(1):114.
۴. Lütjering G, Williams JC. Titanium matrix composites. Titanium: Springer; 2007. p. 313–28.
۵. P, Shen G. The effect of citric acid addition on sol-gel preparation of apatite films. Materials chemistry and physics. 2003;77(2):578–82.
۶. Redhwi I, Fallatah A, Alshabona F. Hydroxyapatite: a comprehensive review of its properties, applications, and future trends. Int J Biomed Mater Res. 2024;12:1–6.
۷. Kurashina K, Kurita H, Wu Q, Ohtsuka A, Kobayashi H. Ectopic osteogenesis with biphasic ceramics of hydroxyapatite and tricalcium phosphate in rabbits. Biomaterials. 2002;23(2):407–12.
۸. Monroe E, Votava W, Bass D, Mullen JM. New calcium phosphate ceramic material for bone and tooth implants. Journal of dental research. 1971;50(4):860–1.
۹. Park JB. Biomaterials science and engineering: Springer Science & Business Media; 2012.
۱۰. Jarcho M, Bolen C, Thomas M, Bobick J, Kay J, Doremus RH. Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form. Journal of Materials Science. 1976;11(11):2027–35.
۱۱. Aoki H, Kato K, Ebihara M, Inoue M. Studies on the application of apatite to dental materials. (I)--Apatite ceramics--(author's transl). Shika Rikogaku zasshi Journal of the Japan Society for Dental Apparatus and Materials. 1976;17(39):200–5.
۱۲. Jarcho M, Kay JF, Gumaer KI, Doremus RH, Drobeck HP. Tissue, cellular and subcellular events at a bone-ceramic hydroxylapatite interface. Journal of Bioengineering. 1977;1(2):79–92.



- Boyne P, Shapton B, editors. The response of surgical periodontal defects to implantation with a hydroxyapatite ceramic. Transactions of 4th Annual Meeting of Society of Biomaterials, 10th International Biomaterials Symposium; 1978. ۱۳
- Le Huec J, Schaefferbeke T, Clement D, Faber J, Le Rebeller A. Influence of porosity on the mechanical resistance of hydroxyapatite ceramics under compressive stress. Biomaterials. ۱۹۹۵;۱۶(۲):۸-۱۱۳. ۱۴
- Denissen HW, de Groot K. Immediate dental root implants from synthetic dense calcium hydroxylapatite. The Journal of prosthetic dentistry. 1979;42(5):551-6. ۱۵
- Park S, Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. Nature nanotechnology. 2009;4(4):217-24. ۱۶
- Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. Nature materials. 2007;6(3):183-91. ۱۷
- Brodie BC. XIII. On the atomic weight of graphite. Philosophical transactions of the Royal Society of London. 1859(149):249-59. ۱۸
- Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1898;31(2):1481-7. ۱۹
- Hofmann U, König E. Untersuchungen über graphitoxyd. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1937;234(4):311-۳۶. ۲۰
- Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. Journal of the american chemical society. 1958;80(6):1339-. ۲۱
- Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved synthesis of graphene oxide. ACS nano. 2۰۱۰;۴(۸):۴۸۰۶-۱۴. ۲۲
- Orrù R, Licheri R, Locci AM, Cincotti A, Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. Materials Science and Engineering: R: Reports. 2009;63(4-6):127-287. ۲۳



# Injectable silk fibroin-based magnetic hydrogel for tissue engineering applications

Negin Bakhshipour<sup>1</sup>, Fatemehsadat Pishbin<sup>1\*</sup>, S. A. Seyyed Ebrahimi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Advanced Magnetic Materials Research Center, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

\*(corresponding author email address: fspishbin@ut.ac.ir)

**Abstract-** Magnetic injectable hydrogels can serve as biocompatible and biomimetic substrates for the repair of various tissues in the body. These materials can be used to repair irregularly shaped tissue defects with minimal invasiveness [1]. In this study, silk fibroin (F)-based hydrogels with increasing weight percentages of chitosan (C)—represented by CF<sub>x</sub> (x stands for the chitosan wt%), were prepared. Next, these hydrogels were loaded with superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles (NPs) by in situ particle precipitation. The hydrogel samples included non-magnetic (C5, CF1, CF3, CF5) and magnetic ones (MCF1, MCF3, MCF5). X-ray diffraction patterns confirmed the enhanced formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs at higher C weight percentages. Concurrently, vibrating sample magnetometry displayed superparamagnetic properties ( $M_s = 3.66$  emu/g) of the NPs. Transmission Fourier transform infra-red spectroscopy results indicated the establishment of chemical bonds corresponding to the precipitation of the magnetic component. Viscosity vs shear rate evaluations proved that CF3 sample had more favorable rheological properties. This was attributed to the better shear-thinning behavior of CF3, rendering it suitable for injection and passage through a nozzle [2]. Additional data implied that silk fibroin improved the rheological behavior. Upon examining the magnetic and non-magnetic CF3 samples using field-emission scanning electron microscope, it was found that the magnetic hydrogel had a denser network and smaller pores compared to the non-magnetic hydrogel. The results indicated that a denser and stiffer polymer network, reinforced by nanoparticles, leads to the formation of smaller voids with stronger walls, unlike softer networks that results in larger pores. Moreover, energy dispersive X-ray spectroscopy, chemically proved the presence of magnetic NPs in the hydrogel network. Collectively, the results indicate that the developed injectable chitosan/silk fibroin hydrogel containing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles exhibited favorable physicochemical properties for future investigations and potential applications in tissue engineering.

**Keywords** - Chitosan, Natural hydrogel, Magnetic nanoparticles, Injectability, Silk fibroin, Tissue engineering

## ACKNOWLEDGMENT

The facilities and laboratory equipment were provided by the School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran. The authors acknowledge the technical assistance and experimental support made available by the department which significantly contributed to the successful completion of this research.

## REFERENCES

1. Omidian, H. and S.D. Chowdhury, *Advancements and Applications of Injectable Hydrogel Composites in Biomedical Research and Therapy*. Gels, 2023. 9(7): p. 533.
2. Herrada-Manchón, H., et al., *Essential Guide to Hydrogel Rheology in Extrusion 3D Printing: How to Measure It and Why It Matters?* Gels, 2023. 9(7): p. 517.

## کارخانه‌های پیشرو در استفاده از فناوری‌های نوین در صنعت فولاد و مقایسه با کشور ایران

مجتبی صادقی<sup>۱</sup>

۱- دکتر مهندسی مواد و متالورژی، شرکت جهان فولاد سیرجان  
msg8789@yahoo.com.

### چکیده

تولید گازهای گلخانه‌ای، همواره تحت فشارهای زیست‌محیطی و اقتصادی قرار دارد. در سال‌های اخیر، پیشرفت‌های فناورانه موجب تحول قابل توجهی در فرآیندهای تولید فولاد شده‌اند. کارخانه‌های پیشرو جهان مانند SSAB، POSCO، Tata Steel، ArcelorMittal و Baowu Steel با بهره‌گیری از فناوری‌های نوین مانند اینترنت اشیا، هوش مصنوعی، تحلیل کلان‌داده‌ها، تولید فولاد سبز مبتنی بر هیدروژن و استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر، توانسته‌اند مصرف انرژی را کاهش داده، کیفیت تولید را ارتقا دهند و اثرات زیست‌محیطی را بهبود بخشند. مطالعه موردی پروژه HYBRIT در SSAB نشان می‌دهد که تولید فولاد بدون کربن با استفاده از هیدروژن سبز نه تنها از نظر فنی امکان‌پذیر است، بلکه با حمایت دولتی و زیرساخت‌های مناسب، به مرحله صنعتی رسانده شده است. نتایج حاصل از تحلیل‌ها نشان می‌دهد که دیجیتالی‌سازی، اتوماسیون و استفاده از فناوری‌های هوشمند، راهکارهای حیاتی برای افزایش بهره‌وری، کاهش هزینه‌های انرژی و توسعه پایدار در صنعت فولاد محسوب می‌شوند. همچنین، وضعیت صنعت فولاد ایران با وجود ظرفیت بالای تولید، فرصت‌های چشمگیری برای گذار به سمت فناوری‌های سبز و کاهش مصرف انرژی دارد.

کلمات کلیدی: تحول دیجیتال، فولاد سبز، اینترنت اشیا، هوش مصنوعی.

### ۱- مقدمه

صنعت فولاد به‌عنوان یکی از پایه‌ای‌ترین صنایع جهان، نقشی کلیدی در توسعه اقتصادی، صنعتی و عمرانی کشورها ایفا می‌کند. از تولید سازه‌های ساختمانی گرفته تا تأمین مواد اولیه برای صنایع مختلف مانند خودروسازی و انرژی، همه به فولاد وابسته‌اند. با این حال، این صنعت با چالش‌های متعددی مانند مصرف بالای انرژی، آلودگی‌های گسترده زیست‌محیطی و افزایش هزینه‌های عملیاتی مواجه است. بر اساس گزارش‌های انجمن جهانی فولاد، تولید هر تن فولاد سنتی تقریباً ۱.۸ تن CO<sub>2</sub> منتشر می‌کند که این میزان معادل ۷ تا ۹ درصد از کل انتشار جهانی گازهای گلخانه‌ای است [۱]. فشارهای اقتصادی و زیست‌محیطی موجب شده‌اند تا صنایع فولادسازی به دنبال راهکارهایی جهت کاهش مصرف انرژی و افزایش بهره‌وری باشند.

تحول دیجیتال شامل فناوری‌هایی مانند اینترنت اشیا<sup>۱</sup> (IOT)، هوش مصنوعی<sup>۲</sup> (AI)، تحلیل کلان‌داده‌ها<sup>۳</sup> (Big Data) و اتوماسیون پیشرفته، امکان نظارت و کنترل دقیق فرآیندهای تولید را فراهم آورده و موجب بهبود بهره‌وری و کاهش ضایعات شده است [۹-۲]. علاوه بر این، حرکت به سوی تولید فولاد سبز با استفاده از هیدروژن به‌عنوان جایگزینی برای زغال‌سنگ، رویکردی نوآورانه جهت کاهش ردپای کربنی محسوب می‌شود. تجربیات موفق کارخانه‌های پیشرو در کشورهای توسعه‌یافته، به

<sup>1</sup> Internet of Things

<sup>2</sup> Artificial intelligence

<sup>3</sup> Big Data

ویژه در سوئد، کره جنوبی، هند و لوکزامبورگ، نشان می‌دهد که استفاده از فناوری‌های نوین، علاوه بر بهبود کارایی، موجب کاهش هزینه‌های تولید و افزایش رقابت‌پذیری می‌شود. این مقاله با هدف ارائه یک دید جامع از فناوری‌های به‌کاررفته در کارخانه‌های پیشرو، مطالعه موردی پروژه HYBRIT در SSAB، و تحلیل وضعیت صنعت فولاد ایران و فرصت‌های پیش رو تدوین شده است. در این مقاله به بررسی فاکتورهای مؤثر بر تولید فولاد سبز با توجه به موقعیت مکانی کل الزامات زنجیره تولید از دیدگاه هزینه‌ها و مصرف انرژی و مقایسه آن با روش‌های مبتنی بر تولید فولاد با استفاده از سوخت‌های فسیلی پرداخته شده است.

## ۲- روش پژوهش

این مقاله به روش توصیفی-تحلیلی و مبتنی بر مرور نظام‌مند منابع علمی و صنعتی انجام شده است. ابتدا مطالعات و گزارش‌های منتشرشده از سال ۲۰۱۸ تا ۲۰۲۴ در زمینه فناوری‌های نوین در صنعت فولاد از پایگاه‌های علمی معتبر (مانند ScienceDirect, Springer, IEEE Xplore) و گزارش‌های رسمی شرکت‌های بین‌المللی گردآوری شدند. سپس، با استفاده از تحلیل محتوایی، فناوری‌های به‌کاررفته در کارخانه‌های پیشرو استخراج و دسته‌بندی شدند.

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

### ۳-۱- تحلیل تجربیات جهانی

تجربیات به‌دست آمده از کارخانه‌های پیشرو نشان می‌دهد که استفاده از فناوری‌های دیجیتال و نوین، نقش حیاتی در کاهش مصرف انرژی، بهبود کیفیت و افزایش بهره‌وری دارد. به عنوان مثال: POSCO با استفاده از فناوری‌های کارخانه هوشمند، از طریق تحلیل بلادرنگ داده‌های تولید و مصرف انرژی، توانسته است میزان هزینه‌های عملیاتی را کاهش داده و کیفیت محصولات خود را ارتقا دهد [۳-۴]. Tata Steel با به‌کارگیری سیستم‌های اتوماسیون پیشرفته و تحلیل داده‌های کلان، ضایعات تولیدی را کاهش داده و بهره‌وری خطوط تولید را به میزان چشمگیری افزایش داده است [۴]. ArcelorMittal با سرمایه‌گذاری در فناوری‌های کم‌کربن مانند استفاده از انرژی خورشیدی و هیدروژن، به کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و بهینه‌سازی مصرف انرژی دست یافته است [۵]. Baowu Steel در چین با دیجیتالی‌سازی کامل خطوط تولید و بهره‌گیری از فناوری‌های نوین، در جهت کاهش مصرف انرژی و بهبود کیفیت محصولات حرکت کرده است [۶-۸]. SSAB با پیاده‌سازی پروژه HYBRIT و استفاده از هیدروژن سبز در فرآیند احیای مستقیم آهن، نمونه‌ای موفق از تولید فولاد بدون کربن ارائه کرده است [۱۰-۱۲]. در جدول ۱، مقایسه فناوری‌های به‌کاررفته در این کارخانه‌ها و اهداف کلیدی آن‌ها به تفصیل آمده است. این جدول نشان می‌دهد که استفاده از سیستم‌های دیجیتال و اتوماسیون، به همراه به‌کارگیری روش‌های نوین مدیریتی، می‌تواند منجر به کاهش ۱۵ تا ۲۰ درصدی مصرف انرژی و بهبود کارایی کلی شود.

جدول ۱. مقایسه فناوری‌های نوین در کارخانه‌های پیشرو [۳-۱۲]

اتوماسیون و رباتیک	مدیریت انرژی	فناوری‌های سبز	فناوری‌های دیجیتال	کشور	نام کارخانه
رباتیک پیشرفته	سیستم مدیریت هوشمند	-	AI, IoT, Big Data	کره جنوبی	POSCO
اتوماسیون کامل	کوره‌های کم‌کربن	انرژی خورشیدی، هیدروژن	دیجیتالی‌سازی پیشرفته	لوکزامبورگ	ArcelorMittal
سیستم‌های خودکار	بهینه‌سازی مصرف انرژی	-	هوش مصنوعی، IoT	هند	Tata Steel
اتوماسیون پیشرفته	مدیریت هوشمند انرژی	فناوری HYBRIT	IoT, AI	سوئد	SSAB
رباتیک و هوش مصنوعی	سیستم‌های مدرن انرژی	تولید هیدروژن	دیجیتالی‌سازی کامل	چین	Baowu Steel

### ۳-۲- فناوری‌های کلیدی به‌کاررفته

فناوری‌های نوین به‌کاررفته در کارخانه‌های پیشرو از جنبه‌های مختلفی به بهبود عملکرد کمک می‌کنند: اینترنت اشیا؛ نصب حسگرهای هوشمند در بخش‌های مختلف کارخانه اطلاعات دقیقی از وضعیت تجهیزات، دما، فشار و مصرف انرژی فراهم می‌کند که به مدیران امکان نظارت لحظه‌ای و بهبود کنترل مصرف انرژی را می‌دهد [۶]. هوش مصنوعی؛ الگوریتم‌های یادگیری ماشین با تحلیل داده‌های تولید، امکان پیش‌بینی خرابی‌ها، کنترل کیفیت و بهینه‌سازی فرآیندها را فراهم کرده و موجب کاهش ضایعات و افزایش بهره‌وری می‌شوند [۷]. تحلیل کلان‌داده‌ها؛ ادغام داده‌های مختلف تولید و نگهداری در یک پلتفرم مشترک، زمینه‌ساز تصمیم‌گیری‌های استراتژیک برای بهبود نگهداری پیش‌بینانه و کاهش هزینه‌های عملیاتی است [۸]. انرژی‌های تجدیدپذیر و بازیابی انرژی؛ استفاده از انرژی خورشیدی و بادی و بازیابی گرما، کمک شایانی به کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی و کاهش هزینه‌های انرژی می‌کند [۹-۱۱]. فولاد سبز با هیدروژن؛ فناوری تولید فولاد بدون استفاده از زغال‌سنگ و جایگزینی آن با هیدروژن به‌عنوان سوخت جایگزین، به‌عنوان یک مسیر نوآورانه جهت کاهش انتشار CO<sub>2</sub> مطرح است [۱۲]. در جدول ۲، خلاصه‌ای از این فناوری‌ها به همراه اثرات اصلی آن‌ها بر کاهش مصرف انرژی آورده شده است.

جدول ۲. خلاصه فناوری‌های نوین و اثرات آن‌ها در کاهش مصرف انرژی

فناوری	توضیحات	اثر اصلی	رفرنس
اینترنت اشیا (IoT)	پایش لحظه‌ای وضعیت تجهیزات و مصرف انرژی	بهبود نظارت و کاهش مصرف انرژی	[6]
هوش مصنوعی (AI)	پیش‌بینی خرابی‌ها و بهینه‌سازی فرآیندها	کاهش ضایعات و افزایش بهره‌وری	[7]
تحلیل کلان داده‌ها	ادغام داده‌های تولید، نگهداری و انرژی	تصمیم‌گیری بهینه و نگهداری پیش‌بینانه	[8]
انرژی‌های تجدیدپذیر	استفاده از انرژی خورشیدی، بادی و بازیافت گرما	کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی	[11]
تولید فولاد سبز	استفاده از هیدروژن به جای زغال سنگ در فرآیند احیای مستقیم آهن	کاهش انتشار CO <sub>2</sub>	[12]

### ۳.۳. مطالعه موردی: پروژه HYBRIT در SSAB

پروژه HYBRIT در شرکت SSAB، یکی از نوآورانه‌ترین تلاش‌ها در جهت تولید فولاد بدون کربن است. این پروژه که در همکاری میان SSAB، LKAB و Vattenfall در سوئد اجرا می‌شود، از هیدروژن سبز به‌عنوان جایگزینی برای زغال سنگ در فرآیند احیای مستقیم آهن (DRI) بهره می‌برد [۱۷-۱۲].

در سال ۲۰۲۱، اولین تولید آزمایشی فولاد سبز با موفقیت انجام شد و بر اساس گزارش‌های منتشرشده، هدف نهایی این پروژه کاهش انتشار دی‌اکسید کربن به صفر و ایجاد چرخه تولید پایدار است [۱۳-۱۱].

این رویکرد نه تنها از نظر فنی، بلکه از دیدگاه اقتصادی نیز جذاب است؛ زیرا با کاهش هزینه‌های انرژی و انتشار CO<sub>2</sub>، مزیت رقابتی قابل توجهی ایجاد می‌شود. در شکل ۱ مسیر فناوری HYBRIT به صورت شماتیک نمایش داده شده است که مراحل آن از استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر تا تولید فولاد بدون کربن را نشان می‌دهد.

مرحله	توضیح
1	انرژی تجدیدپذیر (خورشیدی/آبی/بادی و...)
2	الکترولیز آب
3	احیای آهن (هیدروژن سبز) $H_2$
4	تولید فولاد بدون کربن $CO_2$

شکل ۱. مسیر فناوری HYBRIT در تولید فولاد بدون کربن [۱۰-۱۲]

#### ۴.۳. وضعیت صنعت فولاد ایران و فرصت‌های پیش رو

صنعت فولاد ایران با وجود ظرفیت بالای تولید، هنوز در مسیر تحول دیجیتال و سبزسازی عقب مانده است. شرکت‌های داخلی مانند فولاد مبارکه اصفهان گام‌های اولیه‌ای در جهت بهبود مصرف انرژی برداشته‌اند از جمله: استفاده از سیستم‌های مدیریت انرژی، بهره‌گیری از انرژی خورشیدی و اجرای پروژه‌های آزمایشی در حوزه فولاد سبز. با الگوبرداری از تجربیات جهانی و سرمایه‌گذاری در فناوری‌های نوین دیجیتال، ایران می‌تواند با کاهش هزینه‌های انرژی و انتشار گازهای گلخانه‌ای، سهم خود را در بازار جهانی فولاد سبز افزایش دهد. در جدول ۳، فرصت‌ها و چالش‌های موجود در صنعت فولاد ایران به صورت تطبیقی بررسی شده است. جدول ۳. وضعیت صنعت فولاد ایران و فرصت‌های پیش رو

چالش‌ها	فرصت‌ها	جنبه
نقص زیرساخت‌های IT و آموزش نیروی انسانی	امکان بومی‌سازی فناوری‌های AI و IoT	فناوری دیجیتال
سرمایه‌گذاری اولیه بالا	استفاده از انرژی خورشیدی و بادی برای تأمین برق	انرژی تجدیدپذیر
نیاز به اصلاحات گسترده خطوط تولید	بکارگیری فناوری‌های سبز مانند تولید فولاد با هیدروژن	فولاد سبز
مقاومت در برابر تغییر و عدم فرهنگ‌سازی کافی	کاهش هزینه‌های انرژی از طریق بهبود مدیریت منابع	مدیریت انرژی

#### ۵.۳. تحلیل کلی نتایج

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که موفقیت در استفاده از فناوری‌های نوین به چند عامل کلیدی وابسته است:



۱. زیرساخت دیجیتال قوی: ایجاد پلتفرم‌های یکپارچه و استخدام نیروی متخصص در حوزه فناوری اطلاعات از اهمیت بالایی برخوردار است.

۲. سرمایه‌گذاری هدفمند: تخصیص بودجه و منابع مالی برای پیاده‌سازی فناوری‌های نوین مانند AI، IoT و سیستم‌های مدیریت انرژی، می‌تواند به کاهش هزینه‌های عملیاتی کمک کند.

۳. فرهنگ نوآوری: فرهنگ سازمانی و آموزشی نیروی انسانی جهت پذیرش فناوری‌های جدید نقش مؤثری در موفقیت این پروژه‌ها دارد.

۴. همکاری‌های بین‌المللی: تبادل دانش و فناوری با کارخانه‌های پیشرو جهانی، می‌تواند نقطه عطفی در تحول صنعت فولاد ایران ایجاد کند.

این تحلیل نشان می‌دهد که بهره‌گیری از فناوری‌های نوین نه تنها باعث بهبود کارایی و کاهش هزینه‌های انرژی می‌شود، بلکه به عنوان یک ابزار استراتژیک جهت کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و حرکت به سوی تولید پایدار فولاد، اهمیت ویژه‌ای دارد.

## نتیجه‌گیری:

استفاده از فناوری‌های نوین در صنعت فولاد، به عنوان یک ضرورت استراتژیک، باعث بهبود بهره‌وری، کاهش مصرف انرژی و کاهش اثرات زیست محیطی می‌شود. تجربیات موفق جهانی مانند پروژه HYBRIT در SSAB، نشان می‌دهد که دیجیتالی‌سازی، اتوماسیون پیشرفته و استفاده از منابع تجدیدپذیر می‌تواند به تولید فولاد بدون کربن منجر شود. از سوی دیگر، صنعت فولاد ایران با وجود ظرفیت‌های بالای تولید، پتانسیل قابل توجهی برای گذار به سمت فناوری‌های سبز دارد، اما برای موفقیت در این مسیر نیازمند سرمایه‌گذاری‌های گسترده، توسعه زیرساخت‌های فناوری و آموزش نیروی انسانی متخصص است.

## ۴- مراجع

- [1] World Steel Association, World Steel in Figures 2023, Brussels, Belgium, 2023.
- [2] International Energy Agency (IEA), Iron and Steel Technology Roadmap, Paris, France, 2022.
- [3] Y. Liu, H. Zhang, and L. Wang, "Digital transformation of steel industry", Journal of Cleaner Production, vol. 293, p. 126205, 2021.
- [4] S. Lee, J. Park, and Y. Kim, "Energy efficiency in steelmaking", Energy Policy, vol. 147, p. 111872, 2020.
- [5] ArcelorMittal, Innovation Report, Luxembourg, 2023.
- [6] A. Kumar, P. Mehta, and R. Singh, "IoT adoption in steel production", Procedia CIRP, vol. 103, pp. 243–248, 2022.
- [7] Q. Zhang, D. Li, and W. Chen, "AI-driven quality control in steel manufacturing", Applied AI Letters, vol. 4, no. 1, e102, 2023.
- [8] T. Müller, F. Schmid, and M. Braun, "Big data applications in metallurgy", Journal of Big Data, vol. 8, no. 75, 2021.
- [9] Tata Steel, Sustainability Report, Tata Group, India, 2022.
- [10] SSAB, HYBRIT Project Website, Available: <https://www.ssab.com/hybrit>
- [11] SSAB, first green steel delivery, Press Release, Stockholm, Sweden, 2021.
- [12] Vattenfall, HYBRIT pilot plant launched, Press Release, Stockholm, Sweden, 2022.
- [13] POSCO, Smart Factory Initiative, Available: <https://www.posco.com>
- [14] M. Chen, X. Zhao, and Y. Lin, "Decarbonizing steel: Hydrogen-based pathways", Energy Reports, vol. 9, pp. 155–169, 2023.
- [15] ArcelorMittal, Sustainability Innovations Report, Luxembourg, 2023.
- [16] McKinsey & Company, Global Steel Innovation Review, New York, USA, 2021.
- [17] Various Authors, "Studies in sustainable steelmaking", Journal of Sustainable Metallurgy, vol. 8, no. 3, pp. 451–465, 2022.

## کاربرد فناوری‌های نوین در بازیافت پسماند و تولید فولاد سبز با رویکرد اقتصاد چرخشی و هوش مصنوعی

مجتبی صادقی<sup>۱</sup>

۱- دکتر مهندسی مواد و متالورژی، شرکت جهان فولاد سیرجان  
msg8789@yahoo.com.

### چکیده

صنعت فولاد یکی از پرمصرف‌ترین و آلاینده‌ترین صنایع در جهان است و در کشورهای نظیر ایران نیز جایگاه ویژه‌ای در توسعه زیرساخت‌ها و صنایع مادر دارد. با رشد سریع تولید فولاد در ایران، چالش‌هایی چون افزایش ضایعات صنعتی، مصرف بالای انرژی و فشارهای بین‌المللی برای کاهش انتشار کربن، ضرورت بازنگری در فرآیندهای تولید فولاد را دوجندان کرده است. در این میان، استفاده از فناوری‌های نوین به‌ویژه در حوزه بازیافت پسماند و تولید فولاد سبز، به‌عنوان راهکاری پایدار مطرح شده است. این مقاله با تمرکز بر دو رویکرد کلیدی اقتصاد چرخشی و هوش مصنوعی، به بررسی کاربرد فناوری‌های هوشمند در مدیریت پسماند فولاد، افزایش بهره‌وری بازیافت، کاهش مصرف انرژی و کاهش اثرات زیست‌محیطی می‌پردازد. نتایج مطالعات علمی و تجربیات کشورهای پیشرو نشان می‌دهد که تلفیق این فناوری‌ها می‌تواند تحول قابل توجهی در مسیر تحقق فولاد سبز در ایران ایجاد کند و صنعت فولاد کشور را در مسیر رقابت‌پذیری جهانی و پایداری محیط‌زیستی قرار دهد.

کلمات کلیدی: فولاد سبز، هوش مصنوعی، اقتصاد چرخشی، بازیافت.

### ۱- مقدمه

بر اساس گزارش انجمن جهانی فولاد، تولید هر تن فولاد به روش‌های سنتی منجر به انتشار حدود ۱.۸ تن CO<sub>2</sub> می‌شود که معادل ۷ تا ۹ درصد از کل انتشار سالانه گازهای گلخانه‌ای جهان است [۱]. رشد روزافزون مصرف فولاد در کشورهای در حال توسعه‌ای مانند ایران، با هدف گسترش زیرساخت‌ها و صنایع سنگین، اهمیت بهینه‌سازی مصرف منابع و کاهش ضایعات را چند برابر کرده است.

در پاسخ به این چالش‌ها، دو رویکرد اساسی برای تحول در صنعت فولاد مطرح شده‌اند:

۱. هوش مصنوعی (AI) به‌عنوان ابزاری برای دیجیتال‌سازی، اتوماسیون و بهینه‌سازی فرآیندهای بازیافت
۲. اقتصاد چرخشی به‌عنوان مدل مفهومی برای بازچرخانی منابع و کاهش وابستگی به مواد اولیه خام [۲-۳].

شرکت‌های بزرگی همچون ArcelorMittal، POSCO و SSAB از این رویکردها استفاده کرده‌اند و موفق شده‌اند تولید فولاد کم‌کربن و بدون ضایعات را در مقیاس صنعتی اجرا کنند [۴-۵]. این مقاله تلاش می‌کند با تمرکز بر بازیافت پسماند صنعتی و فناوری‌های هوشمند، راهکارهایی علمی برای گذار به سمت فولاد سبز در ایران ارائه دهد.

### ۲- روش پژوهش

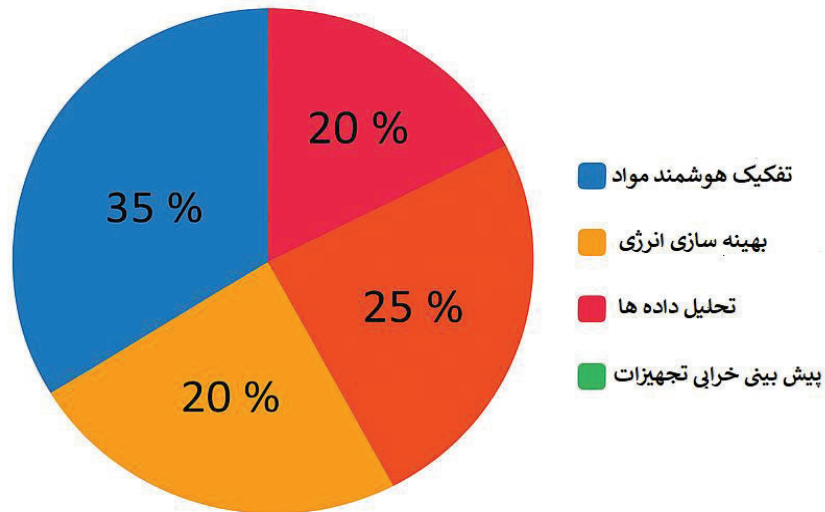
این پژوهش بر پایه مطالعات و بررسی مقالات علمی انجام شده است. داده‌ها از منابع معتبر همچون پایگاه‌های ScienceDirect، Springer، Google Scholar و گزارش‌های تخصصی سازمان‌هایی مانند آژانس بین‌المللی انرژی

(IEA) و بنیاد اقتصاد چرخشی ال‌ن‌مک‌آرتور (EMF) گردآوری شده‌اند. تمرکز مطالعه بر نقش فناوری‌های نوین در حوزه بازیافت، اقتصاد چرخشی و تولید فولاد سبز است.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

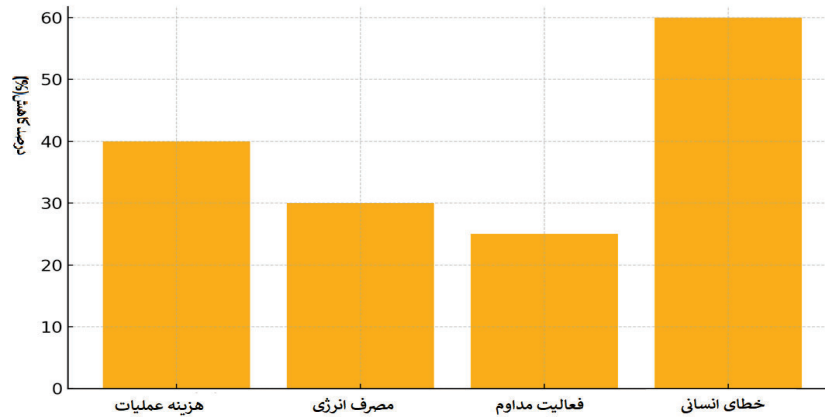
#### ۳-۱- هوش مصنوعی در بازیافت پسماند فولاد

هوش مصنوعی نقش تعیین‌کننده‌ای در مدرن‌سازی مدیریت پسماند دارد. در شکل ۱، نمودار دایره‌ای سهم کاربردهای مختلف AI در صنعت فولاد نشان می‌دهد که تفکیک هوشمند مواد، اصلی‌ترین حوزه کاربرد است. پس از آن، بهینه‌سازی انرژی، تحلیل داده‌ها و نگهداری پیش‌بینانه قرار دارند [۶-۸]. این تفکیک هوشمند، موجب افزایش خلوص مواد بازیافتی، کاهش دوباره‌کاری و صرفه‌جویی در انرژی شده است.



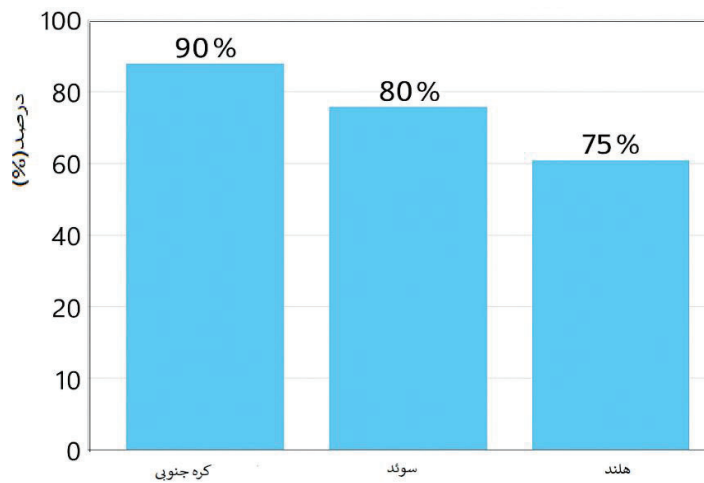
شکل ۱: نمودار دایره‌ای کاربردهای هوش مصنوعی در مدیریت پسماند فولاد [۶]

همچنین استفاده از هوش مصنوعی با پردازش داده‌های لحظه‌ای و تصمیم‌گیری سریع، توقف‌های خط تولید کاهش و کارایی افزایش یافته است. همان‌طور که شکل ۲ نشان می‌دهد که استفاده از هوش مصنوعی منجر به کاهش ۴۰٪ هزینه عملیاتی و ۳۰٪ مصرف انرژی شده است [۶ و ۱۳].



شکل ۲: کاهش هزینه و انرژی با استفاده از AI [۶ و ۱۳]

در شکل ۳، استفاده از هوش مصنوعی در صنایع فولاد کشورهای مختلف مقایسه شده است و کره جنوبی، سوئد و هلند در رتبه‌های نخست هستند. موفقیت این کشورها ناشی از زیرساخت دیجیتال قوی، حمایت سیاست‌گذاران و نیروی انسانی متخصص است. ایران نیز می‌تواند از این تجارب بهره‌مند شود.



شکل ۳. مقایسه استفاده از AI در صنعت فولاد کشورهای مختلف [۱۳]

### ۳-۲- اقتصاد چرخشی در اقتصاد صنعت فولاد

اقتصاد چرخشی به دنبال جایگزینی مدل خطی استخراج-تولید-دورریز با چرخه‌های پایدار بازاستفاده و بازیافت است. در صنعت فولاد، بازیافت پسماندها، استفاده مجدد از سرباره‌ها، و بازیابی انرژی گرمایی از مهم‌ترین نمودهای این رویکرد هستند [۹-۱۲].

در جدول ۱، اثرات مدل اقتصاد چرخشی نسبت به مدل سنتی مقایسه شده‌اند. با اجرای مدل چرخشی، مصرف انرژی تا ۲۰٪، ضایعات نهایی تا ۶۶٪، و مصرف مواد خام تا ۳۰٪ کاهش یافته است. همچنین سود خالص سالانه تا ۱۵٪ افزایش یافته است که نشان‌دهنده مزیت‌های اقتصادی و زیست‌محیطی هم‌زمان این رویکرد است.

جدول ۱. مقایسه اثرات اقتصاد خطی و اقتصاد چرخشی در صنعت فولاد [۱]

شاخص	وضعیت سنتی	وضعیت با مدل چرخشی	درصد بهبود
مصرف انرژی	۱۰۰٪	۸۰٪	کاهش ۲۰٪
ضایعات نهایی	از ورودی‌ها ۳۰٪	از ورودی‌ها ۱۰٪	کاهش ۶۶٪
سود خالص سالانه	متوسط	تا ۱۵٪ افزایش	افزایش سود
مصرف مواد اولیه	بالا	متوسط تا پایین	کاهش ۳۰٪

### ۳-۳- تجربه کشورهای پیشرو

در کشورهای سوئد، کره جنوبی و هلند، پروژه‌هایی نظیر HYBRIT، کارخانه‌های بدون ضایعات و زنجیره بازیافت هوشمند اجرا شده‌اند که با اتکا به هوش مصنوعی و مدل‌های چرخشی، موفق به کاهش بیش از ۵۰٪ در انتشار گازهای گلخانه‌ای شده‌اند [۱۳-۱۶]. این تجربیات برای ایران قابل الگوبرداری هستند، به‌ویژه با توجه به منابع انسانی متخصص و زیرساخت‌های در حال توسعه.

### نتیجه‌گیری:

کاربرد فناوری‌های نوین در بازیافت پسماند و تولید فولاد سبز، به‌ویژه از طریق هوش مصنوعی و مدل‌های اقتصاد چرخشی، به‌عنوان راهکاری حیاتی برای کاهش آلاینده‌ها و مصرف انرژی شناخته می‌شود. فناوری‌هایی مانند بینایی ماشین، الگوریتم‌های یادگیری و تحلیل داده، دقت بازیافت را افزایش و هزینه‌های عملیاتی را کاهش داده‌اند. در عین حال، اقتصاد چرخشی با حذف مدل تولید خطی، منابع را بازچرخانی کرده و وابستگی به مواد خام را کاهش می‌دهد. تجربیات موفق کشورهای پیشرو، از جمله سوئد و کره جنوبی، نشان‌دهنده اثربخشی این ترکیب فناورانه در مسیر فولاد سبز است. این نتایج نشان می‌دهد که تلفیق فناوری و تفکر زیست‌محیطی می‌تواند تحولی بنیادین در صنعت فولاد ایجاد کند. ایران نیز با برخورداری از ظرفیت صنعتی بالا، می‌تواند این رویکردها را بومی‌سازی و پیاده‌سازی کند. در نهایت، آینده صنعت فولاد به میزان پذیرش فناوری‌های هوشمند و برنامه‌ریزی هدفمند برای توسعه پایدار وابسته است.



- [1] World Steel Association, World Steel in Figures 2023, Brussels, Belgium, 2023.
- [2] A. Kumar, P. Mehta, and R. Singh, "IoT adoption in steel production", Procedia CIRP, vol. 103, pp. 243–248, 2022.
- [3] European Commission, Circular Economy Action Plan, Brussels, Belgium, 2020.
- [4] Tata Steel, Sustainability Report, Tata Group, India, 2022.
- [5] ArcelorMittal, Innovation Report, Luxembourg, 2023.
- [6] A. Bhaskar, et al., "AI in green steel recycling", Journal of Cleaner Production, vol. 323, pp. 1–14, 2022.
- [7] F. Swennenhuis, et al., "Machine vision in sustainable steel", Energy Research & Social Science, vol. 72, p. 101874, 2021.
- [8] P. W. Griffin and G. P. Hammond, "Green steel and emission reduction", Global Transitions, vol. 3, pp. 145–157, 2021.
- [9] Ellen MacArthur Foundation, Completing the Picture: How the Circular Economy Tackles Climate Change, United Kingdom, 2021.
- [10] International Energy Agency (IEA), Energy Efficiency in Steel Production, Paris, France, 2020.
- [11] ArcelorMittal, Slag Recycling in Construction, Luxembourg, 2021.
- [12] World Economic Forum, Circularity in Industry 4.0: Unlocking sustainability through technology, Geneva, Switzerland, 2022.
- [13] United Nations Environment Programme (UNEP), Global Resources Outlook, Nairobi, Kenya, 2023.
- [14] Swedish Steel Association, Decarbonization Strategy for the Steel Sector, Stockholm, Sweden, 2021.
- [15] Netherlands Circular Hotspot, Steel Sector Circular Strategy, The Hague, Netherlands, 2022.
- [16] Korea Institute of Industrial Technology, Smart Recycling and Circular Steel, Seoul, South Korea, 2023.

## ارزیابی اثر نورد سرد ۶۰ درصد و عملیات حرارتی بر رفتار مکانیکی و ریزساختار فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI 321

احسان حاتمی<sup>۱</sup>

۱- کارشناسی ارشد مهندسی مواد، شرکت شیرسازی پترو فجر مرکزی  
Ehsanhatami1685@Gmail.Com

### چکیده

در این پژوهش، تأثیر نورد سرد با کاهش ضخامت ۶۰ درصد و عملیات حرارتی بازپخت بر ریزساختار و رفتار مکانیکی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی AISI 321 مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها در دماهای ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب به مدت ۱۵، ۲۵، ۴۰، ۳ و ۸ دقیقه بازپخت شدند. نتایج آزمون کشش نشان داد که با افزایش دمای عملیات حرارتی، استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی کاهش یافته، در حالی که ازدیاد طول افزایش یافته است. بیشترین مقدار استحکام کششی (۱۰۱۷ مگاپاسکال) در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و بیشترین ازدیاد طول (۴۵/۸ درصد) در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. بررسی‌های ریزساختاری با میکروسکوپ نوری و الکترونی نشان دادند که در دماهای پایین‌تر، ساختار باندی و کشیده بوده و با افزایش دما، تبلور مجدد کامل و تشکیل دانه‌های هم‌محور رخ داده است. نتایج آزمون EDS حضور رسوبات TiN و TiC را در نواحی مرز دانه‌ای تأیید کرد. همچنین تصاویر شکست‌نگاری نشان دادند که نوع شکست از حالت ترد در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به حالت نرم در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تغییر یافته است. به طور کلی، دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد بهترین تعادل بین استحکام و شکل‌پذیری را ایجاد کرد.

کلمات کلیدی: رفتار مکانیکی، ریزساختار، فولاد زنگ‌نزن آستنیتی AISI 321، عملیات حرارتی، نورد سرد

### ۱- مقدمه

فولادهای زنگ نزن آستنیتی به دلیل ترکیب منحصر به فردی از استحکام، شکل‌پذیری و مقاومت به خوردگی در صنایع نفت، گاز، پتروشیمی و غذایی کاربرد گسترده‌ای دارند [۱]. فولاد آستنیتی AISI 321 با افزودن عنصر تیتانیوم پایدار شده و در مقایسه با فولادهای معمولی‌تر مانند AISI 304، در برابر تشکیل کاربیدهای کروم و حساس شدن مقاوم‌تر است [۲]. نورد سرد یکی از فرایندهای مهم تغییر شکل پلاستیک در تولید و اصلاح خواص مکانیکی فولادهای آستنیتی است که باعث افزایش چگالی نابجایی‌ها و در نتیجه افزایش استحکام تسلیم و استحکام کششی می‌شود، اما این افزایش استحکام با کاهش شکل‌پذیری همراه است [۳]. عملیات حرارتی بازپخت پس از نورد، با فعال‌سازی فرایندهای بازجایی و تبلور مجدد، ساختار را همگن کرده و تعادل بهتری میان استحکام و چقرمگی ایجاد می‌کند [۴]. پژوهش‌های پیشین نشان داده‌اند که در فولادهای زنگ نزن آستنیتی، با افزایش دمای بازپخت از حدود ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار از حالت نوارمانند و تغییر شکل یافته به ساختار دانه‌ای هم‌محور و یکنواخت تبدیل می‌شود [۵]. این تغییر ریزساختاری مستقیماً بر رفتار مکانیکی اثرگذار است و انتخاب دمای بهینه بازپخت برای دستیابی به تعادل بین استحکام و شکل‌پذیری اهمیت زیادی دارد [۶]. در این پژوهش، تأثیر نورد سرد ۶۰ درصد و عملیات حرارتی بازپخت در دامنه دمایی ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد بر رفتار مکانیکی، ریزساختار و ترکیب رسوبات فولاد آستنیتی AISI 321 مورد مطالعه قرار گرفته است تا ارتباط میان تحولات ریزساختاری و عملکرد مکانیکی آن به‌طور جامع تبیین شود.

### ۲- روش پژوهش

متریال مورد استفاده در این پژوهش، فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI 321 بود. این فولاد به دلیل حضور عنصر تیتانیوم در ترکیب شیمیایی خود، در برابر رسوب کاربید کروم و خوردگی بین‌دانه‌ای مقاوم است و در صنایع مختلف، به‌ویژه در شرایط

دمای بالا، کاربرد گسترده‌ای دارد [۱،۲]. ترکیب شیمیایی فولاد با استفاده از آزمون کوانتومتری تعیین گردید و در جدول ۱ ارائه شده است [۱].

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی AISI 321 بر اساس آنالیز کوانتومتری

عنصر	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Fe
استاندارد	۰/۰۸	۰/۷۵	۲	۰/۰۴۵	۰/۰۳	۱۷-۱۹	۹-۱۲	۰/۷	Bal.
کوانتومتری	۰/۰۱۹	۰/۶۲	۱/۳۱	۰/۰۲۵	۰/۰۰۶	۱۷/۳	۹/۳۱	۰/۱۴	Bal.

برای آماده سازی نمونه‌ها، از ورق اولیه با ضخامت ۱۰ میلی‌متر، تعداد پنج نمونه با ابعاد  $10 \times 25 \times 150$  mm<sup>3</sup> به وسیله دستگاه وایرکات (Wire Cut) برش داده شد. نمونه‌های تهیه شده به‌عنوان مواد اولیه در فرآیند نورد سرد مورد استفاده قرار گرفتند [۳]. نورد سرد در چند پاس متوالی انجام شد تا ۶۰ درصد کاهش ضخامت حاصل شود. پس از نورد، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی بازپخت در دماهای ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و به‌ترتیب به‌مدت ۱۵، ۲۵، ۴۰، ۳ و ۸ دقیقه قرار گرفتند. شرایط عملیات حرارتی در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- شرایط عملیات حرارتی نمونه‌های عملیات‌حرارت‌دیده پس از نورد سرد

نمونه	دما (°C)	زمان (min)
۱	۷۰۰	۱۵
۲	۷۵۰	۲۵
۳	۸۰۰	۴۰
۴	۸۵۰	۳
۵	۹۰۰	۸

آزمون کشش مطابق استاندارد ASTM E8 در دمای محیط و با سرعت کرنش ثابت با دستگاه Hounsfield مدل H25KS انجام شد تا مقادیر استحکام تسلیم (YS)، استحکام کششی نهایی (UTS) و درصد ازدیاد طول (EL) به‌دست آید. نتایج حاصل از آزمون کشش در جدول ۳ آمده است [۲]. ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری (OM) میکروسکوپ HUVITZ HR3-TRF-P و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بادستگاه TESCAN مورد بررسی قرار گرفت. برای مشاهده و تحلیل دقیق رسوبات و ترکیب شیمیایی آنها از طیف‌سنج پراکندگی انرژی (EDS) استفاده شد. همچنین سطوح شکست نمونه‌های کشش شده با میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفتند تا نوع شکست (ترد یا نرم) تشخیص داده شود [۳].

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

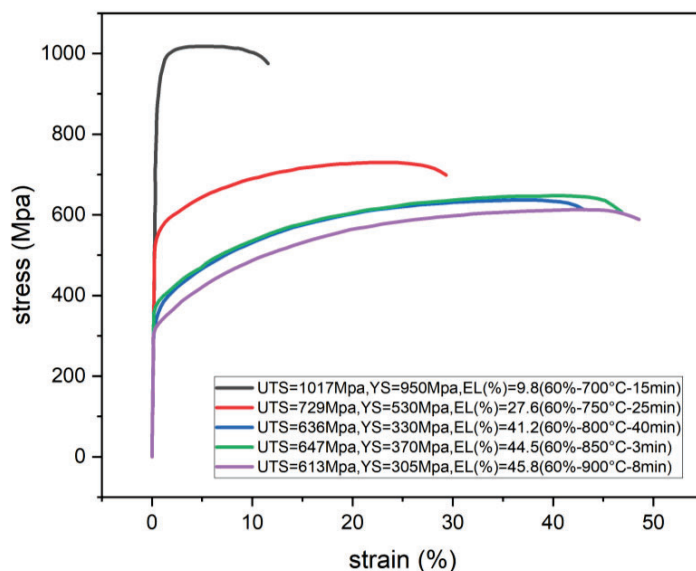
#### ۳-۱- نتایج آزمون کشش

نتایج آزمون کشش نمونه‌های نورد سرد ۶۰ درصد (جدول ۳، شکل ۱) پس از بازپخت در جدول ۳ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش دمای عملیات حرارتی از ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی کاهش یافته و درصد ازدیاد طول افزایش پیدا کرده است. بیشترین استحکام در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد

به دلیل چگالی بالای نابجایی و عدم وقوع تبلور مجدد حاصل شد، در حالی که در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به واسطه تبلور مجدد کامل و رشد دانه‌ها، شکل‌پذیری افزایش و استحکام کاهش یافته است [۴].

جدول ۳- نتایج آزمون کشش نمونه‌های عملیات حرارت‌دیده پس از نورد سرد ۶۰ درصد

EL (%)	UTS (MPa)	YS (MPa)	شرایط عملیات حرارتی
۹/۸	۱۰۱۷	۹۵۰	۷۰۰ °C / ۱۵ min
۲۷/۶	۷۲۹	۵۳۰	۷۵۰ °C / ۲۵ min
۴۱/۲	۶۳۶	۳۳۰	۸۰۰ °C / ۴۰ min
۴۴/۵	۶۴۷	۳۷۰	۸۵۰ °C / ۳ min
۴۵/۸	۶۱۳	۳۰۵	۹۰۰ °C / ۸ min

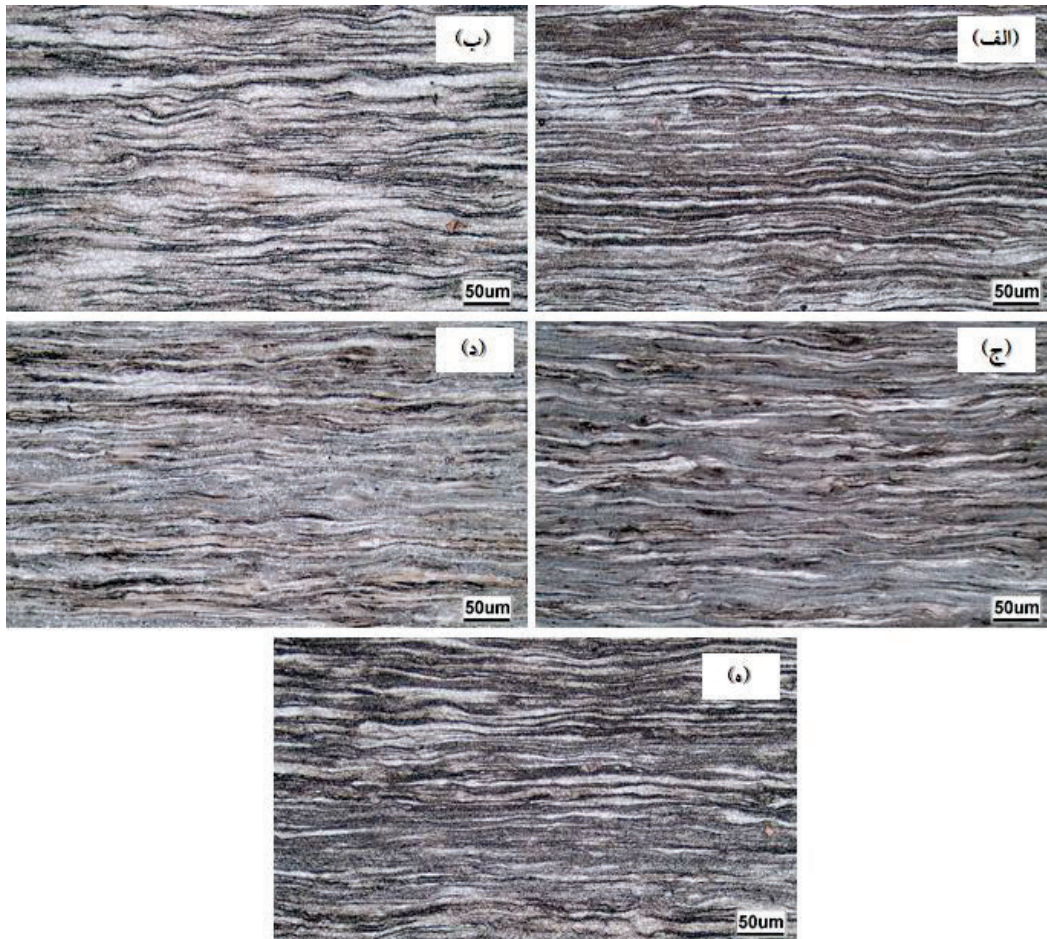


شکل ۱- نمودار تنش و کرنش نمونه‌های نورد شده با کاهش در ضخامت ۶۰ درصد در دماها و زمان‌های مختلف

### ۳-۲- بررسی نتایج ریزساختار نوری (OM)

ریزساختار نمونه‌های نورد سرد ۶۰ درصد پس از عملیات حرارتی در دماهای مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۲-ج)، ساختار به صورت باندی و کشیده در راستای نورد مشاهده می‌شود که ناشی از تجمع بالای نابجایی‌ها و عدم وقوع تبلور مجدد است. با افزایش دما به ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۲-د) فرایند بازبایی آغاز شده و برخی نواحی ساختاری شروع به تشکیل زیردانه‌های هم‌محور می‌کنند. در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۲-ه)، اندازه و مرزهای دانه‌ها واضح‌تر شده و تبلور مجدد جزئی قابل مشاهده است [۴]. در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۲-ف)، تبلور مجدد تقریباً کامل شده و دانه‌های آستنیتی با مرزهای مشخص و هم‌محور تشکیل شده‌اند. در این دما، ساختار از حالت نوارمانند اولیه خارج شده و به ساختار یکنواخت و هم‌دانه‌ای تبدیل شده است. افزایش بیشتر دما تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۲-ب) موجب رشد دانه‌ها شده که به دلیل مهاجرت سریع‌تر مرز دانه‌ها و انرژی بالای نواحی کرنش‌دار پس از نورد می‌باشد [۵]. به‌طور کلی، نتایج ریزساختاری نشان می‌دهد که افزایش دمای عملیات حرارتی از ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث تحول تدریجی ساختار از حالت تغییرشکل‌یافته و باندی به ساختار بازپخت‌شده با دانه‌های هم‌محور می‌شود.

این تغییر ساختاری با نتایج مکانیکی نیز هم‌راستا بوده و کاهش استحکام و افزایش ازدیاد طول را در دماهای بالاتر توجیه می‌کند [۶].

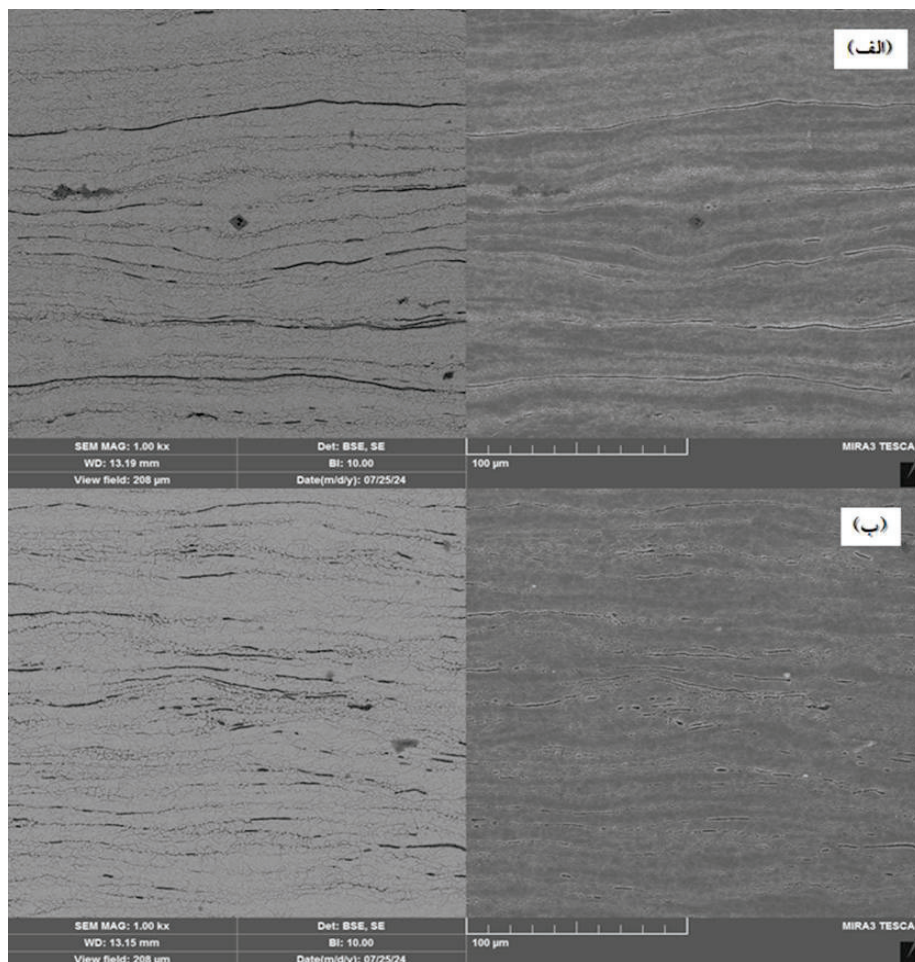


شکل ۲- ریزساختار نمونه‌های ۶۰ درصد - (الف) ۸۵۰ درجه ۳ دقیقه، (ب) ۹۰۰ درجه ۸ دقیقه، (ج) ۷۰۰ درجه ۱۵ دقیقه، (د) ۷۵۰ درجه ۲۵ دقیقه، (ه) ۸۰۰ درجه ۴۰ دقیقه

### ۳-۳- نتایج SEM از ریزساختار

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از ریزساختار نمونه‌های نورد سرد ۶۰ درصد پس از عملیات حرارتی در دماهای مختلف در شکل ۳ ارائه شده است. در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۳-الف)، ساختار شامل دانه‌های آستنیتی هم‌محور با مرزهای مشخص و یکنواخت است. در این دما، فرایند تبلور مجدد کامل به وقوع پیوسته و اغلب نابجایی‌های ذخیره‌شده در طی نورد سرد حذف شده‌اند. مرزدانه‌ها کاملاً واضح بوده و اثری از باندهای تغییرشکل‌یافته اولیه مشاهده نمی‌شود. این موضوع بیانگر تکمیل فرایند بازپخت و رسیدن به حالت تعادلی در ریزساختار فولاد است [۴]. در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۳-ب)، ساختار هنوز شامل باندهای جزئی و نواحی تغییرشکل‌یافته است، اما رشد دانه‌ها آغاز شده و مرزدانه‌ها به صورت ناپیوسته قابل مشاهده‌اند. در این دما، بخشی از دانه‌ها بازآرایی شده و تبلور مجدد جزئی در حال پیشرفت است. حضور خطوط نوارمانند در ساختار نشان‌دهنده‌ی باقی‌ماندن اثرات کرنش نورد و incomplete recrystallization است [۵]. مقایسه تصاویر نشان می‌دهد که با افزایش دمای عملیات حرارتی از ۸۰۰ به ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار از حالت

نیمه‌تبلور یافته به حالت تبلور یافته کامل تغییر یافته است. این تحول ساختاری باعث کاهش چگالی نابجایی‌ها و بهبود چقرمگی در دمای بالاتر می‌شود [۶].

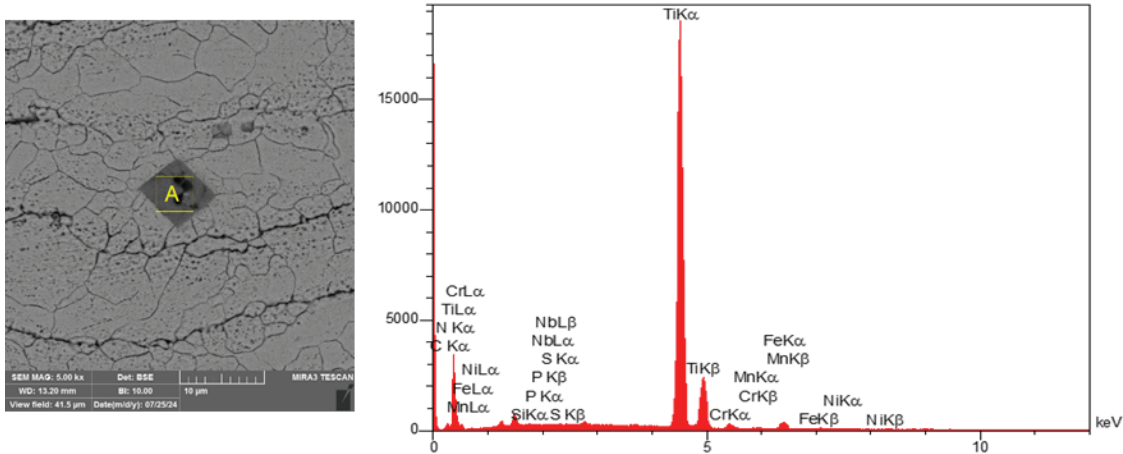


شکل ۳- نتایج SEM از ریزساختار ۶۰ درصد ، (الف) ۸۵۰ درجه، ۳ دقیقه ، (ب) ۸۰۰ درجه، ۴۰ دقیقه

### ۳-۴- نتایج آزمون SEM-EDS

نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز عنصری (SEM-EDS) برای نمونه‌ی نورد سرد ۶۰ درصد پس از عملیات حرارتی در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ دقیقه در شکل ۴ و جدول ۴ ارائه شده است. در تصویر (SEM) سمت چپ شکل ۴)، نقطه‌ی آنالیز مشخص شده است و طیف EDS (سمت راست) حضور عناصر اصلی در ترکیب فولاد را نشان می‌دهد. در طیف به‌دست‌آمده، پیک‌های قوی مربوط به عناصر Fe، Cr، Ni و Ti مشاهده می‌شود که بیانگر ساختار آستنیتی با حضور رسوبات غنی از تیتانیم است [۴]. پیک‌های غالب  $TiK\alpha$  و  $TiK\beta$  در محدوده‌ی انرژی حدود ۴/۵ تا ۵ keV نشان‌دهنده‌ی تشکیل رسوبات TiC و TiN در نواحی مرز دانه‌ای هستند. این رسوبات به دلیل میل ترکیبی بالای تیتانیم با کربن و نیتروژن در طول عملیات حرارتی تشکیل می‌شوند و نقش مؤثری در جلوگیری از رسوب کاربیدهای کروم و کاهش حساسیت به خوردگی بین‌دانه‌ای دارند [۵]. همچنین حضور پیک‌های  $NiK\alpha$  و  $CrK\alpha$  در طیف، تأییدکننده‌ی ترکیب یکنواخت زمینه‌ی آستنیتی و پایداری فاز آستنیت در این دما است. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، درصد وزنی

عناصر Ni، Cr، Fe و Ti به ترتیب ۰/۹۸، ۰/۵۲، ۰/۹۰ و ۸/۳۲ درصد است که با ترکیب اسمی فولاد AISI 321 مطابقت دارد [۶]. مقدار قابل توجه تیتانیوم بیانگر پایداری این عنصر در ساختار و نقش آن در کنترل رشد دانه‌ها و بهبود خواص مکانیکی فولاد پس از بازپخت است.



شکل ۴- نتایج تست SEM-EDS نورد ۶۰ درصد، دمای ۸۵۰ درجه در مدت زمان ۳ دقیقه

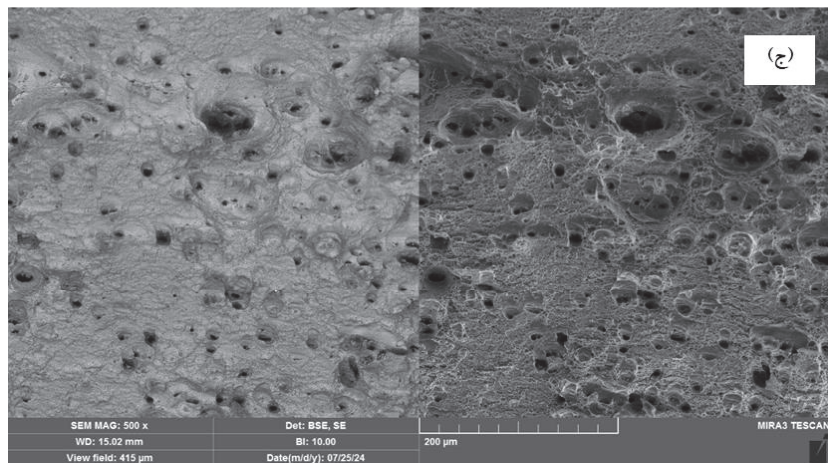
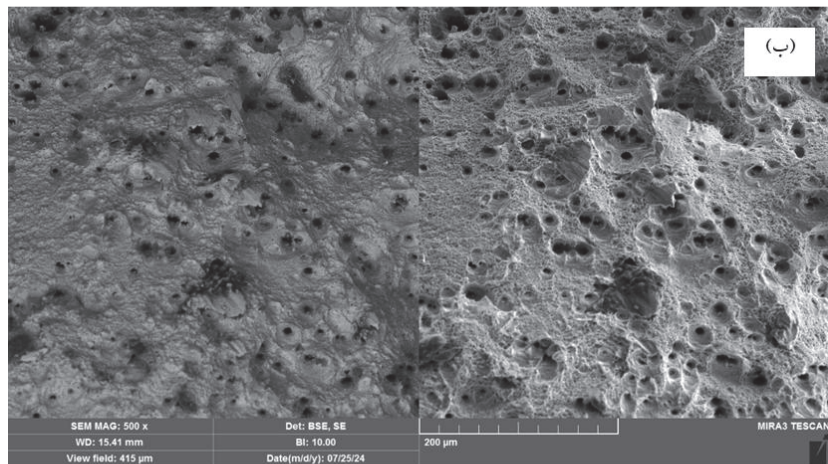
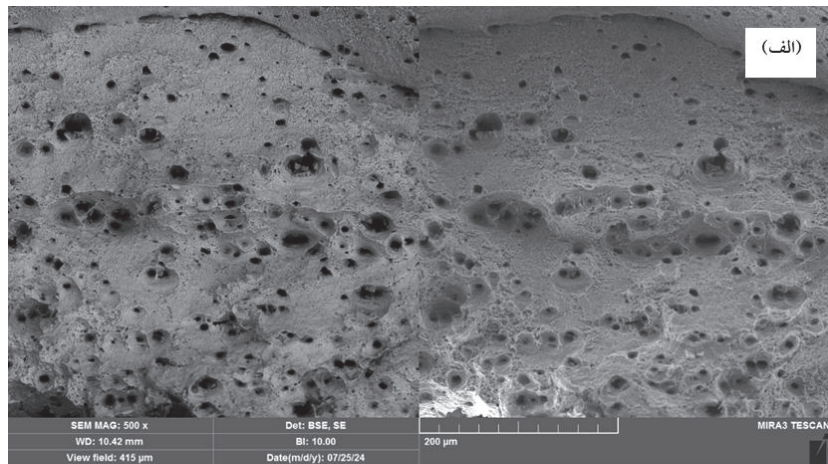
جدول ۴- ترکیب شیمیایی SEM-EDS نورد ۶۰ درصد، دمای ۸۵۰ درجه در مدت زمان ۳ دقیقه

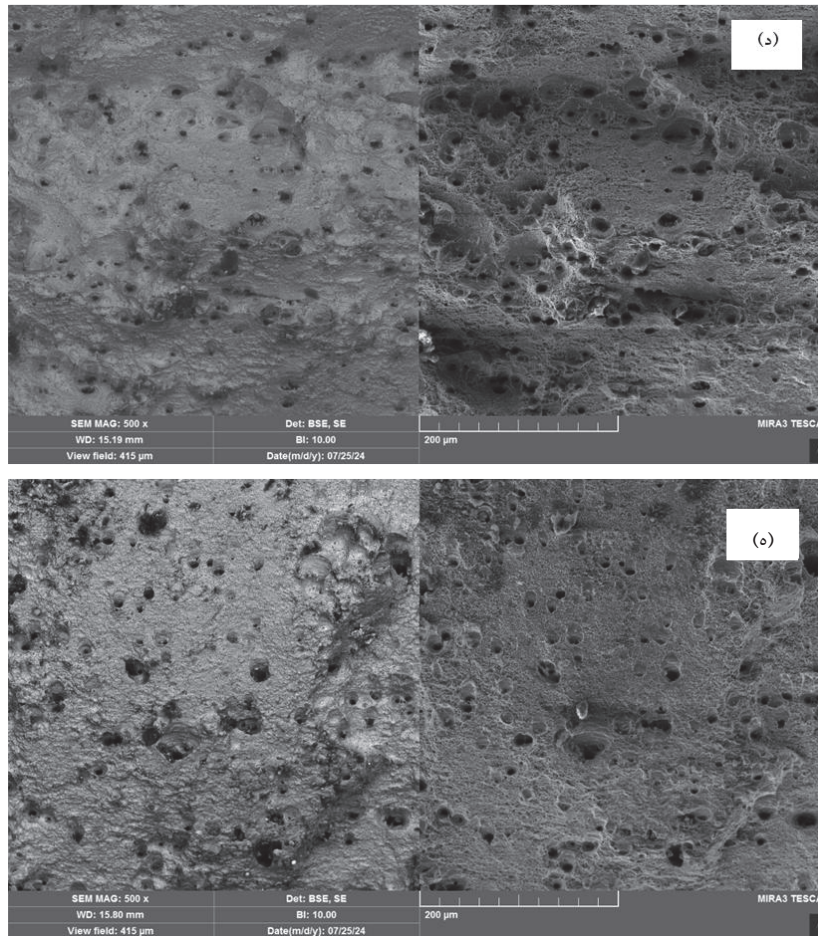
Element	C	N	Si	P	S	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
Weight Percentage (%)	۱/۳۶	۱۱/۳۳	۰/۷۶	۰/۵۷	۰/۴۴	۸۳/۵۲	۰/۵۲	۰	۰/۹۸	۰	۰/۵۱

### ۳-۵- نتایج شکست‌نگاری (Fractography)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست نمونه‌های نورد سرد ۶۰ درصد پس از عملیات حرارتی در دماهای مختلف در شکل ۵ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که دمای عملیات حرارتی تأثیر قابل توجهی بر مکانیزم شکست و مورفولوژی سطح دارد. در نمونه‌ی عملیات حرارتی در ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ دقیقه (شکل ۵-الف)، سطح شکست شامل حفرات ریز و یکنواخت با دیواره‌های گرد است که نشان‌دهنده‌ی شکست نرم (Ductile Fracture) می‌باشد. در این شرایط، جدایش موضعی ذرات فازی و تغییر شکل پلاستیک زمینه، منجر به تشکیل حفرات میکروسکوپی و رشد پیوسته‌ی آن‌ها در راستای تنش کششی شده است [۴]. در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۸ دقیقه (شکل ۵-ب)، افزایش اندازه و عمق حفرات مشاهده می‌شود که ناشی از رشد دانه‌های آستنیتی و کاهش چگالی نابجایی‌هاست. این ساختار شکست با انرژی جذب‌شده‌ی بیشتر و تغییر شکل پلاستیک گسترده‌تر همراه بوده و بیانگر چقرمگی بالاتر نمونه است [۵]. در نمونه‌ی عملیات حرارتی در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۱۵ دقیقه (شکل ۵-ج)، سطح شکست ترکیبی از ویژگی‌های نرم و ترد را نشان می‌دهد. حضور نواحی مسطح و ترک‌های ریز در کنار حفرات کم‌عمق، نشان‌دهنده‌ی شکست نیمه‌ترد است که به دلیل تبلور مجدد ناقص و وجود تنش‌های داخلی بالا ایجاد می‌شود [۵]. در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد، ۲۵ دقیقه (شکل ۵-د)، سطح شکست زبر و ناهمگن بوده و الگوی شکست از نوع کوپلاژ موضعی حفرات مشاهده می‌شود. این وضعیت بیانگر مرحله‌ی میانی بین

بازیابی و تبلور مجدد کامل است که در آن ساختار هنوز دارای نواحی تغییرشکل یافته می‌باشد [۶]. در نهایت، در نمونه‌ی عملیات حرارتی در ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۴۰ دقیقه (شکل ۵-ه)، سطح شکست شامل حفرات عمیق‌تر و به‌صورت یکنواخت توزیع شده است. این ویژگی‌ها نشان‌دهنده‌ی وقوع شکست نرم غالب بوده و ناشی از تبلور مجدد کامل و آزاد شدن تنش‌های ذخیره شده در ساختار است [۶]. به‌طور کلی، افزایش دمای عملیات حرارتی از ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد سبب انتقال مکانیزم شکست از حالت ترد به نرم می‌شود که این تحول با کاهش چگالی نابجایی‌ها، رشد دانه‌ها و بهبود چقرمگی فلز ارتباط مستقیم دارد [۴-۶].





شکل ۵- نتایج تست SEM مقطع شکست نورد ۶۰ درصد - الف) ۸۵۰ درجه، ۳ دقیقه ب) ۹۰۰ درجه، ۸ دقیقه ج) ۷۰۰ درجه، ۱۵ دقیقه  
 د) ۷۵۰ درجه، ۲۵ دقیقه ه) ۸۰۰ درجه، ۴۰ دقیقه

### ۳-۶- جمع‌بندی کلی نتایج پژوهش

نتایج این پژوهش نشان داد که عملیات حرارتی پس از نورد سرد ۶۰ درصد، تأثیر چشمگیری بر ریزساختار و خواص مکانیکی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی AISI 321 دارد. با افزایش دمای بازپخت از ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، ساختار از حالت تغییرشکل‌یافته و باندی به ساختار دانه‌ای هم‌محور و پایدار آستنیتی تبدیل شد. در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، فرایند تبلور مجدد کامل به وقوع پیوست و ساختار یکنواخت با مرزهای مشخص تشکیل گردید. این تحول سبب کاهش چگالی نابجایی‌ها و به‌دنبال آن، کاهش استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی و در مقابل افزایش ازدیاد طول شد؛ تغییری که بیانگر افزایش شکل‌پذیری و چقرمگی فلز است [۴،۵]. بررسی تصاویر SEM از مقطع شکست نمونه‌ها نشان داد که مکانیزم شکست نیز تابع دمای عملیات حرارتی است. در دماهای پایین‌تر (۷۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد)، وجود باندهای نورد و نواحی کرنش‌دار موجب تمرکز تنش و شکست نیمه‌ترد گردید. در دماهای بالاتر، به‌ویژه در ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، شکست از نوع نرم (ductile) مشاهده شد که با تشکیل حفرات یکنواخت و گرد همراه است. این تغییر رفتار مستقیماً با حذف تنش‌های ذخیره‌شده و وقوع تبلور مجدد کامل مرتبط است [۵،۶]. تحلیل طیف SEM-EDS نیز حضور عناصر اصلی Fe، Cr، Ni و Ti را تأیید کرد. پیک‌های برجسته‌ی تیتانیوم نشان‌دهنده‌ی تشکیل رسوبات پایدار TiC و TiN در نواحی مرزدانه‌ای بودند. این رسوبات با جلوگیری از



تشکیل کاربیده‌های کروم، پایداری حرارتی و مقاومت خوردگی بین‌دانه‌های فولاد را افزایش داده و در کنترل رشد دانه‌ها مؤثرند [۶]. در مجموع، می‌توان نتیجه گرفت که بازپخت در محدوده‌ی ۸۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، بهترین شرایط برای دستیابی به ساختار پایدار آستنیتی با تعادل مناسب میان استحکام و شکل‌پذیری است. در این بازه، فولاد AISI 321 نورد سرد ۶۰ درصد دارای ریزساختار یکنواخت، شکست نرم غالب و پایداری حرارتی مطلوب بوده و به‌عنوان دمای بهینه برای عملیات حرارتی پس از نورد پیشنهاد می‌شود [۴-۶].

## ۴- منابع

- [1] Rezaei, H., et al. (2018). *Materials Science and Engineering A*, 736, 364–374.
- [2] Salehi, M., et al. (2022). *Materials Today Communications*, 31, 103638.
- [3] Salehi, M., et al. (2022). *Journal of Advanced Materials in Engineering (Esteghlal)*, 40(2), 65–82.
- [4] Tiamiyu, A., et al. (2018). *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27, 889–904.
- [5] Sohrabi, M. J., et al. (2020). *Iranian Journal of Materials Forming*, 7(1), 92–99.
- [6] Zhao, J., & Jiang, Z. (2018). *Progress in Materials Science*, 94, 174–242.



# Microalloying-driven rejuvenation in Sn-doped Zr-Cu-based bulk metallic glass

Seyyedeh Maryam Mirhashemi<sup>1</sup>, Mehdi Malekan<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Ph.D. Student, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Alborz Campus, University of Tehran

<sup>2</sup> Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

\*(mmalekan@ut.ac.ir)

**Abstract-** Microalloying is an efficient strategy to improve the properties of bulk metallic glasses (BMGs) through inducing either chemical or structural heterogeneity. This study explores the structural evolution of  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  and  $(Zr_{50}Cu_{40}Al_{10})_{99}Sn_1$  BMGs. The results of X-ray and differential scanning calorimetry analyses reveal that microalloying increases the full width at half maximum and diffraction angle of XRD peaks. It also enhances the enthalpy of relaxation, indicating that Sn-doped BMG contains more structural heterogeneity compared to base BMG. This microalloying-driven rejuvenation can be attributed to the more negative enthalpy of mixing of Zr-Sn (-43 kJ/mol) compared to Zr-Cu (-23 kJ/mol).

**Keywords** - Bulk metallic glass, Microalloying, Rejuvenation, Structural heterogeneity

## I. INTRODUCTION

The unique mechanical and physical properties of bulk metallic glasses (BMGs) make them superior to their crystalline counterparts in a wide range of applications [1]. However, their poor plasticity at room temperature, resulting from their high strength and glass-forming ability (GFA), poses a significant challenge [2]. Microalloying is an effective strategy to overcome this limitation through inducing either chemical heterogeneity [3] or structural heterogeneity [4, 5].

In recent years, Zr-Cu-based BMGs have attracted much attention due to their high compressive strength [6] and excellent GFA [7]. So far, the impact of microalloying on the structural heterogeneity of Zr-Cu BMGs has been widely studied [4, 8-11]. While structural heterogeneity reduces the yield strength with increasing plasticity [12], chemical heterogeneity in  $(Cu_{47}Zr_{47}Al_6)_{99}Sn_1$  (at%) led to a simultaneous increase in both plasticity and yield strength [3]. By appropriately substituting Cu with Mo in Zr-Cu-based BMGs, a significant improvement in plasticity from 2.6% to 20.4% was reported [13]. This increase was attributed to the simultaneous induction of chemical heterogeneity (phase separation) and structural heterogeneity (pronounced  $\beta$ -relaxation), which is a rare event [13]. Therefore, the

development of BMG systems that exhibit both structural and chemical heterogeneity is of great importance.

Various tests and analyses are used to evaluate structural heterogeneity [14, 15]. X-ray diffraction (XRD) is the first analysis used to confirm the amorphous structure. It reveals valuable information about the structural evolution of BMGs, without destroying them [16-21]. Additionally, differential scanning calorimetry (DSC) has been verified as an effective tool for studying the thermal behavior and microstructure evolution of BMGs [22, 23].

Accordingly, the present study investigates the impact of Sn doping on the structural heterogeneity of Zr-Cu-based BMG using X-ray and DSC analysis. It reveals the effect of dopant chemical composition on microstructural evolution in microalloying and provides insight for improving the properties of BMGs.

## II. MATERIALS AND METHODS

Alloy ingots with the nominal compositions of  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  (% at) and  $(Zr_{50}Cu_{40}Al_{10})_{99}Sn_1$  (% at) were cast through arc melting of high-purity elements under a Ti-gettered high-purity argon atmosphere. Ingots were re-melted four times to ensure homogeneity. Using suction casting, BMG rods of  $\phi 2 \times 30$  mm were then produced from ingots. The X-ray diffraction (XRD, Rigaku Ultima IV) analysis with Cu-K $\alpha$



radiation was performed to confirm the amorphicity as well as to study the microstructure of as-cast BMGs. The diffraction patterns were recorded between  $2\theta = 20^\circ$  and  $80^\circ$  with a step size of 0.04 degrees and a scanning time of 1 s. Afterward, the integrated data were analyzed using Origin software. Differential scanning calorimetry (DSC, Mettler Toledo) analysis was conducted at a heating rate of 40 K/min to evaluate the thermal properties. In addition, to assess structural heterogeneity, the enthalpy of relaxation ( $\Delta H_{rel}$ ) was determined. For this purpose, samples were heated to a temperature above the crystallization temperature at a heating rate of 40 k/min to obtain fully relaxed BMG (first scan). They were cooled to room temperature. A second heating scan was then performed on them, similar to the first one, to serve as a baseline. By subtracting it from the first scan, relaxation enthalpy is determined from the area of the exothermic peak below the glass transition temperature.

### III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION

#### 3.1. Alloy design

The glass-forming ability (GFA) of the base BMG affects the GFA of the separated phases and, consequently, their scale and size. The size of chemical heterogeneity, their chemical composition, and differences in their shear modulus are important factors that affect the extent of plasticity improvement [24, 25]. Therefore,  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  (at%) BMG with the highest GFA (22 mm) in the Zr-Cu-Al glassy system [26] was selected as the base alloy.

To induce chemical and structural heterogeneity through microalloying, the doped element must have a positive mixing enthalpy with one of the constituent elements of BMG [5]. The dopant's atomic size and thermodynamic behavior are also two important factors in the thermal behavior, microstructure, and mechanical properties of the developed BMG [4]. Moreover, Cao et al. [27] stated that while moderate positive mixing enthalpy between a doped element and one of the constituent elements of BMG improves plasticity, a smaller positive mixing enthalpy leads to an increase in GFA. Large negative values of the mixing enthalpy between constituent atomic pairs of BMG, as well as the small difference among them, lead to intensified  $\beta$ -relaxation [9], as these two factors can facilitate string-like excitations, which are vital for  $\beta$ -relaxation events [28]. Furthermore, in Zr-Cu-based [7, 8], Pd-based and La-based BMGs [9], a decrease in the mixing enthalpy of the developed BMG after microalloying compared to that of the base BMG leads to a more pronounced  $\beta$ -relaxation, indicating an increase in structural heterogeneity. Based on these, Sn was chosen as the dopant.

The enthalpy of mixing between pairs of constituent atoms of the Sn-doped BMG is shown in Fig. 1a. The enthalpy of mixing of Cu-Sn is +7 kJ/mol, which is in the moderate range. The enthalpy of mixing of an alloy, which implies its mean chemical affinity, can be calculated according to the

empirical rules. The enthalpy of mixing of base and Sn-doped BMGs is shown in Fig. 1b.

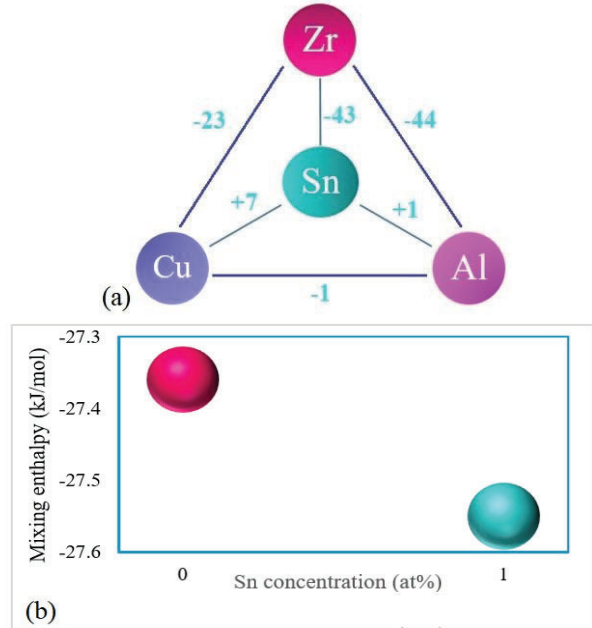


Fig. 1. (a) The enthalpy of mixing for pairs of constituent atoms in the Zr-Cu-Al-Sn system and (b) the enthalpy of mixing of  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  and  $(Zr_{50}Cu_{40}Al_{10})_{99}Sn_1$  BMG.

Doping Sn into base BMG leads to a decrease in mixing enthalpy of Sn-doped BMG compared to that of base BMG, facilitating the induction of structural heterogeneity. This can be a key factor for inducing more structural heterogeneity in Sn-doped BMG [7-9].

#### 3.2. X-Ray analysis

Fig. 2a shows X-ray diffraction (XRD) patterns of base and Sn-doped BMGs. Existence of a broad peak at a diffraction angle of  $\approx 38^\circ$ , along with lack of a sharp crystallization peak in XRD patterns, confirms the completely amorphous nature of the samples within the characterization limit of the XRD technique [16, 17].

Various theoretical analysis methods have been used to interpret XRD patterns. The most common of them relies on the analysis of the broadening of diffraction patterns based on the Scherrer equation [29]:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (1)$$

where  $\beta$  is FWHM (Radian),  $K = 2 \left[ \frac{\ln 2}{\pi} \right]^{1/2}$  refers to the Scherrer constant ( $\approx 0.94$ ),  $\lambda$  represents the wavelength,  $\theta$  is the diffraction angle, and  $L$  refers to the linear dimension of a particle [29]. To analyze the diffraction spectra of base and Sn-doped BMGs, pseudo-Voigt functions were fitted to them using the Origin software (Fig. 2b), and the diffraction angle ( $\theta$ ) and FWHM were then calculated.

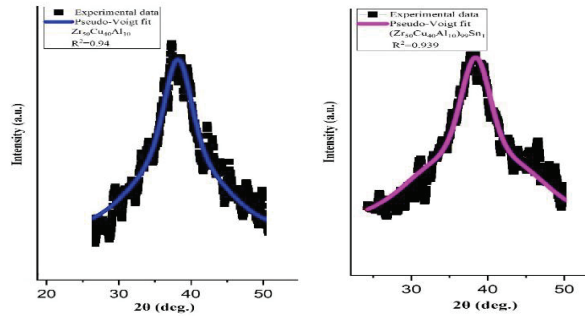
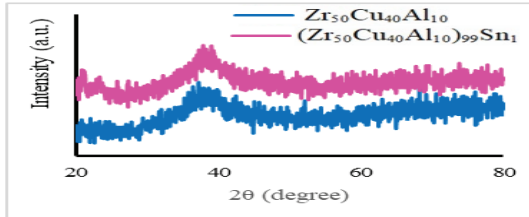


Fig. 2. (a) XRD patterns of base and Sn-doped BMGs, and (b) diffuse peak (experimental data) fitting for these BMGs by pseudo-Voigt functions.

Doping Sn into the base BMG increases the FWHM and diffraction angle from  $7.18 \pm 0.17$  to  $7.92 \pm 0.31$  and from  $38.18 \pm 0.03$  to  $38.40 \pm 0.03$ , respectively, compared to the base BMG. Using Eq. 1,  $L$  is 1.113 nm and 1.226 nm for microalloyed and base BMGs, respectively, indicating structural rejuvenation caused by microalloying.

It is assumed that the structure of BMGs includes a disordered matrix with regions of density fluctuations called loosely-packed regions, which represent the amount of free volume, and densely packed regions, namely short-order atomic clusters (SRO) and medium-order atomic clusters (MRO) [12].

Free volume, SRO, and MRO are key factors to evaluate the physical and mechanical properties of BMGs [12, 16, 23]. Increasing free volume increases disordering and average atomic bond length, decreasing SRO and MRO [4, 20]. Hence, inducing free volume decreases the diffraction angle and increases FWHM [21]. Therefore, increasing FWHM in XRD patterns of Sn-doped BMG implies it has more structural heterogeneity than base BMG. However, increasing the diffraction angle in Sn-doped BMG compared to that of base BMG can be attributed to internal stresses caused by thermal gradients created in casting [20].

### 3.3. Thermal analysis

The DSC traces of Sn-doped and base BMGs are shown in Fig. 3a. Sharp crystallization peaks, along with distinct glass transition traces, confirm the amorphous nature of BMGs.

Thermal behavior of BMGs, derived from DSC traces, is summarized in Table. 1.

Table 1. The glass transition temperature ( $T_g$ ), the onset temperature of crystallization ( $T_x$ ), the crystallization peak temperature ( $T_p$ ), and the supercooled liquid region ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) for base and Sn-doped BMGs.

BMG	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$T_p$ (K)	$\Delta T_x$ (K)
$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$	713	762	808	49
$(Zr_{50}Cu_{40}Al_{10})_{99}Sn_1$	722	766	811	44

The results indicate that while microalloying increases the glass transition temperature ( $T_g$ ) and onset temperature of crystallization ( $T_x$ ), it decreases supercooled liquid region ( $\Delta T_x$ ), indicating the lower thermal stability of Sn-doped BMG compared to that of base BMG. The broad exothermic peak preceding  $T_g$  during heating is related to the annihilation of defects, such as free volume or shear transformation zones (STZs) [30]. Fig. 3b shows the decay of defects in Sn-doped and base BMGs. It can be seen that the exothermic peak before  $T_g$  of Sn-doped BMG is broader compared to that of the base alloy. This indicates that Sn-doped BMG contains more structural heterogeneity (free volume) than base BMG, confirming the result of XRD analysis.

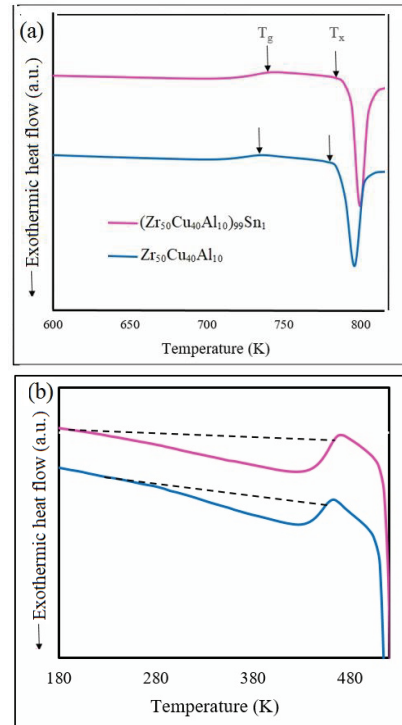


Fig. (3a) DSC traces, and (b) enthalpy of relaxation of base and Sn-doped BMGs.



This microalloying-induced rejuvenation results from the more negative enthalpy of mixing of Zr-Sn than Zr-Cu, leading to a reduction in Cu-centered atomic clusters, which have a shorter bond length than Zr-centered clusters [12]. As a result, the average bond length increases in Sn-doped BMG.

### 3.4. Conclusion

Microalloying is an efficient strategy to tailor the mechanical and physical properties of BMGs, which can improve their properties through inducing either chemical or structural heterogeneity. The nature of the dopant affects its enthalpy of mixing with other constituent elements of base BMG, their radius ratio, and the total mixing enthalpy of developed BMG. Therefore, it plays a crucial role in simultaneously inducing structural and chemical heterogeneity, which significantly enhances the mechanical properties of BMGs. Sn doping into Zr-Cu-based BMG increases FWHM of XRD peak and enthalpy of relaxation, inducing structural heterogeneity in addition to chemical heterogeneity. Therefore, it can be a promising dopant for improving the mechanical properties of the Zr-Cu-Al glassy alloy system.

### REFERENCES

- [1]. M. Malekan et al., "Tailoring the glass forming ability, mechanical properties and corrosion resistance of Cu-Zr-Al bulk metallic glasses by yttrium addition", *Intermetallics*, 2023, 158, 107906.
- [2]. M. Malekan et al., "Formation of bulk metallic glass in situ nanocomposite in (Cu<sub>50</sub>Zr<sub>43</sub>Al<sub>7</sub>)<sub>99</sub>Si<sub>1</sub> alloy", *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 553:10-3.
- [3]. R. Rashidi et al., "Microstructure and mechanical properties of a Cu-Zr based bulk metallic glass containing atomic scale chemical heterogeneities", *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 729:433-8.
- [4]. R. Sivaraman et al., "The Effects of Minor Element Addition on the Structural Heterogeneity and Mechanical Properties of ZrCuAl Bulk Metallic Glasses", *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022, 2022.
- [5]. M. Mohammadi Rahvard et al., "Zr-Co(Cu)-Al bulk metallic glasses with optimal glass-forming ability and their compressive properties", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(8):1543-52.
- [6]. R. Rashidi et al., "Serration dynamics in the presence of chemical heterogeneities for a Cu-Zr based bulk metallic glass", *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775:298-303.
- [7]. K. Tao et al., "Dynamic mechanical response of ZrCu-based bulk metallic glasses", *International Journal of Mechanical Sciences*, 2021, 211.
- [8]. J.C. Qiao et al., "Understanding of micro-alloying on plasticity in Cu<sub>46</sub>Zr<sub>47-x</sub>Al<sub>7</sub>Dy<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 8) bulk metallic glasses under compression: Based on mechanical relaxations and theoretical analysis", *International Journal of Plasticity*, 2016, 82:62-75.
- [9]. H. B. Yu et al., "Chemical influence on b-relaxations and the formation of molecule-like metallic glasses", *Nature Communications*, 2013, 4 (1), 2204
- [10]. M. E. Stiehler et al., "The effect of Ni or Co additions on the structure of Zr<sub>60</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> bulk metallic glass revealed by high-energy synchrotron radiation", *Materials Today Communications*, 2022, 31, 103531.
- [11]. M. Wang et al., "Various rejuvenation behavior of Cu-Zr-Al(Sn) metallic glass via deep cryogenic cycling treatment", *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 912, 146994.
- [12]. M. Mirhashemi and M. Malekan. "Elastostatic loading rejuvenation behavior in bulk metallic glasses and its origin: A review", *Journal of Materials Research and Technology*, 2025, 35, 3349-3370.
- [13]. T. Wang et al., "Pronounced Plasticity Caused by Phase Separation and β-relaxation Synergistically in Zr-Cu-Al-Mo Bulk Metallic Glasses", *Scientific Reports*, 2017, 7 (1).
- [14]. N. Ghodki et al., "Deformation behavior of thermally rejuvenated Zr-Cu-Al(Ti) bulk metallic glass", *Scientific Reports*, 2024, 14(1).
- [15]. M. Mirhashemi and M. Malekan, "Evaluating structural heterogeneity in bulk metallic glasses using nanoindentation: A review", *The 13th International Conference on Materials Engineering and Metallurgy, Iran-Karaj*, 2024.
- [16]. AH. Balal et al., "Long-term elasto-static compressive loading drives rejuvenation of a metallic glass", *Materials Characterization*, 2024, 212:113977.
- [17]. Y. Zhang et al., "Primary and secondary phase separation in Cu-Zr-Al bulk metallic glass by control of quenching conditions", *Intermetallics*, 2023, 156.
- [18]. XL. Bian et al., "Manipulation of free volumes in a metallic glass through Xe-ion irradiation", *Acta Materialia*, 2016, 106:66-77.
- [19]. K. Sun et al., "Structural rejuvenation and relaxation of a metallic glass induced by ion irradiation", *Scripta Materialia*, 2020, 180:34-9.
- [20]. XB. Qiu et al., "Tunable rejuvenation behavior of a metallic glass by residual stress modulation", *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 26:8263-71.
- [21]. XL. Bian et al., "Controlling the distribution of structural heterogeneities in severely deformed metallic glass", *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 752:36-42.
- [22]. M. Malekan and A. Jalali, "Correlation between glass-forming ability, fragility, and free volume of copper-based bulk metallic glasses", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2025, 150, 10019-10029.
- [23]. A. Jalali et al., "Thermal behavior of newly developed Zr<sub>33</sub>Hf<sub>8</sub>Ti<sub>6</sub>Cu<sub>32</sub>Ni<sub>10</sub>Co<sub>5</sub>Al<sub>6</sub> high-entropy bulk metallic glass", *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 892.



- [24]. Y. S. Qin et al., “Formation and phase evolution of liquid phase-separated metallic glasses with double glass transition, crystallization and melting”, *Materials Today communications*, 2016, 8, 64-71.
- [25]. S.S. Chen et al., “Phase-separation-enhanced plasticity in a  $\text{Cu}_{47.2}\text{Zr}_{46.5}\text{Al}_{5.5}\text{Nb}_{0.8}$  bulk metallic glass”, *Scripta Materialia*, 2014, 72-73, 47-50.
- [26]. A. Inoue and A. Takeuchi, “Recent development and application products of bulk glassy alloys”, *Acta Materialia*, 2011, 59(6), 2243-67.
- [27]. D. Cao et al., “Enhancement of glass-forming ability and plasticity via alloying the elements having positive heat of mixing with Cu in  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{48}\text{Al}_4$  bulk metallic glass”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 777, 382-391.
- [28]. Z. Zhou et al., “Fundamental links between shear transformation,  $\beta$  relaxation, and string-like motion in metallic glasses”, *Acta materialia*, 2023, 246, 118701.
- [29]. AL. Patterson, “The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination”, *Physical Review*, 1939, 56:978.
- [30]. JC. Lee, “Calorimetric study of  $\beta$ -relaxation in an amorphous alloy: An experimental technique for measuring the activation energy for shear transformation”, *Intermetallics*, 2014, 44, 116-20.



## استفاده از یادگیری ماشین برای پیش‌بینی چگالی نسبی قطعات تولید شده به روش ذوب گزینشی بالیزر

سید علیرضا میرمحمدی<sup>۱</sup>، علی مالکی<sup>۲</sup>، محسن بدرسمای<sup>۲</sup>

۱- کارشناسی مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- عضو هیأت علمی، دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی اصفهان

S.alirezamirmohammadi@gmail.com

### چکیده

این پژوهش به ارزیابی و مقایسه مدل‌های مختلف یادگیری ماشین برای پیش‌بینی چگالی نسبی قطعات فولاد زنگ‌نزن 316L تولیدشده به روش ذوب گزینشی با لیزر می‌پردازد. هدف، شناسایی دقیق‌ترین مدل در پیش‌بینی چگالی نسبی است. برای این منظور، چندین مدل پیشرفته یادگیری ماشین مورد استفاده قرار گرفت و عملکرد آن‌ها بر اساس معیارهای  $R^2$ ، MAE، MSE و RMSE ارزیابی شد. نتایج نشان داد مدل KNeighborsRegressor با  $R^2=0.94$  بهترین عملکرد را داشته و خطای کمتری نسبت به سایر مدل‌ها ارائه می‌دهد. مدل‌های XGBoost و Decision Tree Regressor نیز عملکرد قابل‌قبولی داشتند. این تحقیق بر اهمیت پیش‌پردازش داده‌ها و انتخاب ویژگی‌های مؤثر در بهبود دقت مدل‌ها تأکید دارد و نشان می‌دهد یادگیری ماشین ابزاری قدرتمند برای پیش‌بینی چگالی نسبی قطعات تولید شده در فرآیند ذوب گزینشی با لیزر است.

کلمات کلیدی: یادگیری ماشین، پیش‌بینی چگالی، ذوب گزینشی با لیزر، فولاد زنگ‌نزن 316L



در سال‌های اخیر، فناوری‌های تولید افزایشی یا پرینت سه‌بعدی تحولی بنیادین در صنایع مختلف ایجاد کرده‌اند و امکان تولید قطعات با هندسه‌های پیچیده و نیازهای خاص را فراهم کرده‌اند. برخلاف روش‌های سنتی براده‌برداری، در ساخت افزایشی قطعات به صورت لایه‌به‌لایه ساخته می‌شوند [۱] که موجب کاهش اتلاف مواد، افزایش دقت و انعطاف در طراحی می‌شود. این فناوری در صنایع هوافضا، خودروسازی، پزشکی و انرژی کاربرد گسترده‌ای یافته است.

در میان فناوری‌های ساخت افزایشی، روش ذوب گزینشی با لیزر<sup>۱</sup> (SLM) از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این فرآیند، پارامترهایی مانند توان لیزر، سرعت اسکن، ضخامت لایه و فاصله‌ی بین خطوط اسکن تأثیر مستقیمی بر کیفیت قطعات دارند و انتخاب نادرست آن‌ها می‌تواند منجر به ایجاد عیوبی مانند تخلخل و ترک شود [۲]. یکی از شاخص‌های کلیدی در ارزیابی کیفیت قطعات، چگالی نسبی است که بیانگر نسبت چگالی واقعی قطعه به چگالی تئوری ماده است. دستیابی به چگالی بالا در کاربردهای حساس نظیر هوافضا و پزشکی [۳]، اهمیت حیاتی دارد. فولاد زنگ‌نزن 316L یکی از پرکاربردترین مواد در فرآیند ذوب گزینشی با لیزر است، زیرا دارای مقاومت عالی به خوردگی، پایداری حرارتی و زیست‌سازگاری بالا است. با این حال، بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند برای دستیابی به چگالی نسبی بالا همچنان یک چالش اساسی محسوب می‌شود.

در سال‌های اخیر، یادگیری ماشین به‌عنوان ابزاری قدرتمند برای مدل‌سازی روابط پیچیده و غیرخطی میان پارامترهای فرآیند به کار گرفته شده است. برای نمونه، پژوهش مالو<sup>۲</sup> و همکاران [۴] با استفاده از الگوریتم‌های یادگیری ماشین و داده‌های ترکیبی از فولاد زنگ‌نزن 316L و آلیاژ آلومینیوم AISi10Mg، مدلی برای پیش‌بینی چگالی نسبی ارائه کرد. با این حال، نتایج پژوهش از دقت و قابلیت تعمیم کمتری برخوردار بود. در مقابل، پژوهش حاضر تنها بر فولاد زنگ‌نزن 316L متمرکز است و داده‌ها شامل ۳۳۶ نمونه از ۱۴ مقاله معتبر و مستند آزمایشگاهی استخراج شده‌اند [۵-۱۸]. این تمرکز و دقت در انتخاب داده‌ها باعث افزایش اعتبار و دقت مدل‌های یادگیری ماشین مورد استفاده شده است. هدف اصلی این تحقیق، توسعه مدلی جامع و قابل اعتماد برای پیش‌بینی چگالی نسبی قطعات تولیدشده به روش ذوب گزینشی با لیزر به کمک یادگیری ماشین و تحلیل اثر پارامترهای کلیدی فرآیند است.

<sup>1</sup> Selective Laser Melting

<sup>2</sup> Malo

## ۱-۲ ویژگی های فولاد زنگ نزن 316L

فولاد زنگ‌نزن 316L یکی از مهم‌ترین آلیاژهای مورد استفاده در فناوری‌های نوین ساخت افزایشی، به‌ویژه فرآیند ذوب گزینشی با لیزر، محسوب می‌شود و جایگاه ویژه‌ای در تحقیقات و صنایع پیدا کرده است. انتخاب این ماده در پژوهش حاضر به دلایل متعددی انجام شده است. این فولاد به دلیل درصد بالای کروم و نیکل، مقاومت بسیار بالایی در برابر خوردگی دارد. همچنین افزودن مولیبدن، مقاومت این فولاد را در برابر خوردگی حفره‌ای و کلریدی به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد. این ویژگی باعث شده است که این آلیاژ در محیط‌های خورنده مانند صنایع شیمیایی، صنایع نفت و گاز، هوافضا، دریایی و تجهیزات پزشکی کاربرد گسترده‌ای داشته باشد.

## ۱-۱-۲ ترکیب شیمیایی

یکی از دلایل انتخاب فولاد 316L، ترکیب شیمیایی متعادل آن است که خواص مکانیکی و شیمیایی مناسبی را فراهم می‌کند. ترکیب شیمیایی تقریبی این فولاد مطابق جدول ۱ است [۶]. این ترکیب موجب استحکام مکانیکی مناسب، چقرمگی بالا و مقاومت خوردگی مطلوب این فولاد می‌شود.

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن 316L

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Fe
≤0.03	≤1.0	≤2.0	≤0.01	≤0.025	16~18	10~14	2~3	Bal

## ۲-۲ معرفی فرآیند ذوب گزینشی با لیزر

فرآیند ذوب گزینشی با لیزر یکی از پیشرفته‌ترین فناوری‌های ساخت افزایشی فلزات است که امکان تولید قطعات فلزی با هندسه‌های پیچیده، دقت ابعادی بالا و حداقل ضایعات مواد را فراهم می‌آورد. اساس عملکرد این روش بر ذوب انتخابی لایه‌های نازک پودر فلزی با استفاده از پرتو لیزر پر قدرت است. در این فرآیند، ابتدا پودر فلزی به صورت یکنواخت روی بستر ساخت پخش می‌شود و سپس پرتو لیزر بخش‌های انتخابی از پودر را ذوب می‌کند. پس از انجماد، لایه‌های جامد تشکیل می‌شود و با تکرار این چرخه لایه به لایه، قطعه نهایی شکل می‌گیرد. این فرآیند به دلیل ماهیت لایه‌ای خود، امکان تولید قطعات با کانال‌ها و حفره‌های داخلی، ساختارهای مشبک و اشکال هندسی پیچیده را فراهم می‌آورد که در روش‌های سنتی تولید امکان‌پذیر نیست.

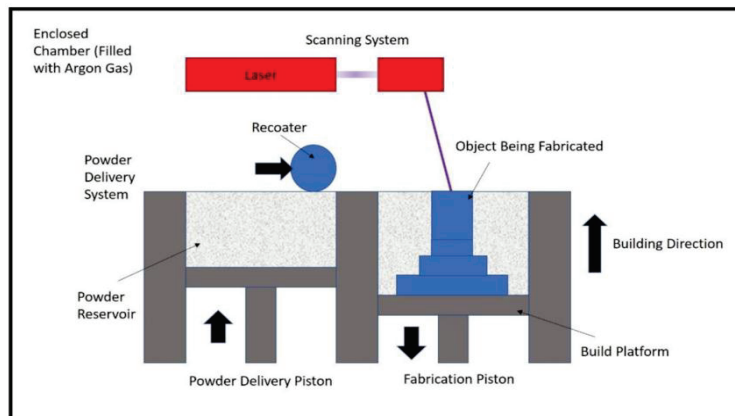
کیفیت قطعات تولیدشده به این روش تحت تأثیر تعداد زیادی از پارامترهای عملیاتی و شرایط فرآیندی قرار دارد و انتخاب و تنظیم صحیح این پارامترها نقش تعیین‌کننده‌ای در دستیابی به چگالی بالا، استحکام مکانیکی مطلوب و دقت ابعادی قطعات دارد. هرچند پارامترهای مؤثر بسیار متنوع هستند، در این پژوهش تمرکز بر چهار پارامتر اصلی که بیشترین تأثیر را بر کیفیت قطعه دارند، یعنی توان لیزر، سرعت اسکن لیزر، ضخامت لایه و فاصله بین خطوط اسکن است. توان لیزر میزان انرژی وارد شده به پودر را تعیین می‌کند و نقش مستقیمی در تشکیل و پایداری حوضچه مذاب دارد؛ انرژی بیش از حد می‌تواند منجر به تبخیر شدید، پاشش و ایجاد حفره‌های کلیدی شود، در حالی که انرژی ناکافی ذوب ناقص و تخلخل را به همراه دارد. سرعت اسکن لیزر نیز تعیین‌کننده زمان قرارگیری پرتو بر روی پودر و میزان انرژی وارد شده است و تعادل بین سرعت و توان لیزر برای جلوگیری از ذوب ناقص یا تبخیر بیش از حد ضروری است. ضخامت لایه بر نفوذ لیزر و کیفیت اتصال بین لایه‌ها تأثیر می‌گذارد؛ لایه‌های نازک‌تر امکان ذوب کامل‌تر و چگالی بالاتر را فراهم می‌کنند، اما زمان ساخت را افزایش می‌دهند. در نهایت، فاصله مناسب بین خطوط اسکن در جلوگیری از ایجاد تخلخل‌های بین مسیره‌های اسکن اثرگذار است.

این چهار پارامتر اصلی با یکدیگر ترکیب شده و چگالی انرژی حجمی  $E^1$  را مشخص می‌کنند، که یکی از شاخص‌های کلیدی در تحلیل اثر پارامترهای فرآیند ذوب گزینشی با لیزر به شمار می‌رود. این شاخص مطابق رابطه (۱-۲) به صورت زیر بیان می‌شود:

$$E = \frac{P}{v.t.h} \quad (1-2)$$

که در آن  $P$  توان لیزر،  $V$  سرعت اسکن،  $t$  ضخامت لایه و  $h$  فاصله بین خطوط اسکن است. مقدار چگالی انرژی حجمی نمایانگر میزان انرژی وارد شده به واحد حجم پودر است و ارتباط مستقیم با چگالی، تخلخل و کیفیت نهایی قطعه دارد. مقادیر بالای این پارامتر معمولاً باعث ذوب کامل و چگالی بالاتر می‌شوند، در حالی که مقادیر پایین منجر به ذوب ناقص و افزایش تخلخل می‌گردند [۱۹].

شکل ۲ طرح نمادین فرآیند ذوب گزینشی با لیزر - و مراحل لایه‌گذاری و ذوب انتخابی را نشان می‌دهد، که به درک بهتر جریان کار و تأثیر پارامترها بر کیفیت قطعه کمک می‌کند. با توجه به پیچیدگی و حساسیت بالای فرآیند، استفاده از رویکردهای مدرن و هوشمند برای پیش‌بینی و بهینه‌سازی پارامترها، از جمله یادگیری ماشین، به یک نیاز اساسی در تحقیقات این فناوری تبدیل شده است.



شکل ۲- طرح واره فرآیند ذوب گزینشی با لیزر

۳-۲ جمع آوری و بررسی داده ها

در گام نخست، برای شناخت کامل موضوع و شناسایی پارامترهای کلیدی، ۱۴ مقاله معتبر داخلی و خارجی مورد مطالعه قرار گرفت. هدف از این مرحله آشنایی با روندهای پژوهشی موجود و استخراج داده‌های تجربی بود. از این مقاله ها، در مجموع ۳۳۶ نمونه گردآوری شد که شامل مقادیر چهار پارامتر اصلی فرآیند یعنی توان لیزر ( $P$ )، سرعت اسکن ( $V$ )، فاصله بین خطوط اسکن ( $h$ ) و ضخامت لایه ( $t$ ) به همراه خروجی نهایی یعنی چگالی نسبی  $RD^2$  بودند. در این مرحله دقت زیادی صرف شد تا تنها داده‌های معتبر وارد مجموعه شوند و داده‌های نامعتبر حذف گردیدند. به این ترتیب، یک مجموعه داده تمیز و قابل اتکا برای تحلیل آماده شد. جدول ۱ میانگین و بازه مقادیر هر پارامتر ارائه شده تا نمای کلی از پراکندگی و محدوده داده‌ها به دست آید.

<sup>1</sup> Volumetric Energy Density

<sup>2</sup> Relative Density



جدول ۲ - میانگین و بازه ی پارامتر ها

parameters	minimum	maximum	mean
power(w)	80	350	176
speed(mm/s)	100	3400	808
hatch distance(mm)	0.01	0.16	.09
Thickness(mm)	0.02	0.05	0.03

## ۴-۲ یادگیری ماشین

در این قسمت ، هدف اصلی به‌کارگیری روش‌های نوین یادگیری ماشین برای پیش‌بینی چگالی نسبی قطعات تولیدشده با فرآیند ذوب گزینشی بالیزر است. دلیل انتخاب یادگیری ماشین، پیچیدگی بالای فرآیند و روابط غیرخطی میان پارامترهای مختلف است که روش‌های آماری کلاسیک قادر به مدل‌سازی آن‌ها نیستند. الگوریتم‌های یادگیری ماشین به دلیل انعطاف‌پذیری بالا، توانایی مدل‌سازی الگوهای پیچیده و پیش‌بینی دقیق داده‌های جدید را فراهم می‌آورند. با وجود طیف وسیعی از مدل‌های رگرسیونی برای پیش‌بینی ویژگی‌های مورد مطالعه با انجام ارزیابی جامع و مقایسه عملکرد مدل‌های مختلف، ده مدل اصلی به عنوان مدل‌های منتخب برای تحلیل و مقایسه نهایی تعیین گردیدند. این انتخاب مبتنی بر معیارهای دقت پیش‌بینی و قابلیت اطمینان مدل‌ها صورت گرفت و نمایانگر بهترین ترکیب عملکرد و کارایی میان مدل‌های موجود می‌باشد. در ابتدا داده‌های تجربی شامل ۳۳۶ نمونه از مقالات معتبر استخراج شد که چهار پارامتر اصلی فرآیند به همراه چگالی نسبی را شامل می‌شدند. داده‌ها پیش‌پردازش شدند و در این مرحله علاوه بر اصلاح مقادیر نامعتبر، نمونه‌های نویزی با استفاده از الگوریتم<sup>1</sup> DBSCAN شناسایی و حذف شدند تا مجموعه‌ای قابل اعتماد برای آموزش مدل‌ها فراهم گردد. همچنین داده‌ها با چگالی نسبی کمتر از ۸۳ درصد فیلتر شدند تا مقادیر غیرعملی و خارج از محدوده کاربردی و به دلیل تعداد کم تر نسبت به سایر بازه‌ها حذف شوند. پس از آماده‌سازی داده‌ها، مدل‌های مختلف یادگیری ماشین فراخوانی شدند و داده‌ها برای آموزش و آزمون تقسیم شدند. در این مرحله از روش اعتبار سنجی مقطع کراس‌ولیدیشن با ۵ فولد (k=5) استفاده شد تا دقت و قابلیت تعمیم مدل‌ها افزایش یابد و از بیش‌برازش جلوگیری گردد. عملکرد مدل‌ها با معیارهای استاندارد شامل ضریب تعیین ( $R^2$ ) ، میانگین خطای مطلق (MAE) ، میانگین مربعات خطا (MSE) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) ارزیابی شد، که در میان آن‌ها  $R^2$  به عنوان معیار اصلی برای مقایسه مدل‌ها در نظر گرفته شد. در نهایت، نتایج پیش‌بینی‌ها با داده‌های واقعی مقایسه شده و نمودارهای عملکرد مدل‌ها ترسیم گردید تا بهترین مدل برای پیش‌بینی چگالی نسبی قطعات شناسایی شود .

<sup>1</sup> Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise

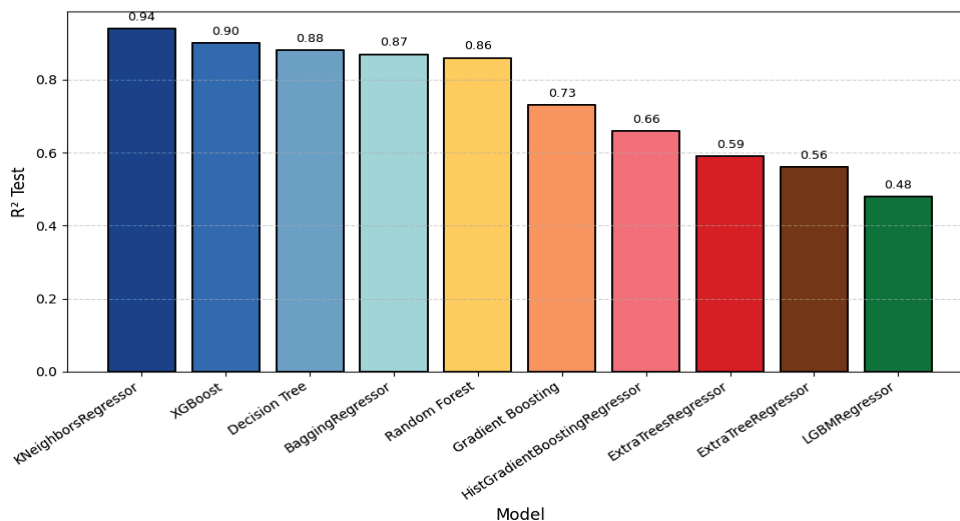
### ۳- نتایج ، بحث و نتیجه گیری

در این بخش، نتایج حاصل از ارزیابی مدل‌های یادگیری ماشین برای پیش‌بینی چگالی نسبی نمونه‌های تولیدشده با روش ذوب گزینشی با لیزر ارائه و تحلیل می‌شود. داده‌های مرتبط با چهار پارامتر کلیدی فرآیند پس از پیش‌پردازش و پالایش، برای آموزش و ارزیابی مدل‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. ابتدا، عملکرد مدل‌های مختلف بر اساس معیارهای ارزیابی کلیدی شامل دقت، خطای میانگین مربعات (MSE)، خطای میانگین مطلق (MAE) و ضریب تعیین ( $R^2$ ) در جدول ۳ گزارش شده است. این جدول امکان مقایسه جامع مدل‌ها را فراهم می‌کند.

جدول ۳- عملکرد مدل‌های مختلف بر اساس معیارهای ارزیابی

Model	$R^2$ Train	$R^2$ Test	MAE	MSE	RMSE
KNeighborsRegressor	0.9118	0.942	0.3686	1.0014	1.0007
XGBoost	0.8665	0.9054	0.7912	1.6335	1.2781
Decision Tree	0.7983	0.8849	0.8495	1.9886	1.4102
BaggingRegressor	0.8376	0.8776	0.9154	2.1146	1.4542
Random Forest	0.7919	0.8594	1.008	2.4297	1.5587
Gradient Boosting	0.7026	0.7339	1.5312	4.5977	2.1442
HistGradientBoostingRegressor	0.5676	0.6585	1.672	5.8988	2.4287
ExtraTreesRegressor	0.6125	0.5944	1.7536	7.0064	2.647
ExtraTreeRegressor	0.5743	0.5588	1.8492	7.6225	2.7609
LGBMRegressor	0.4406	0.4723	2.153	9.1165	3.0194

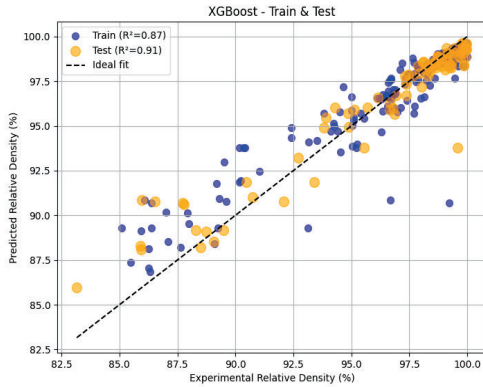
در ادامه، در شکل ۳ مقادیر ضریب تعیین ( $R^2$ ) مدل‌ها بر روی داده‌های آزمایشی به صورت جداگانه مقایسه شده است. این معیار، میزان تطابق پیش‌بینی‌های مدل با مقادیر واقعی را نشان می‌دهد و به عنوان معیار اصلی برای انتخاب مدل بهینه در نظر گرفته شده است.



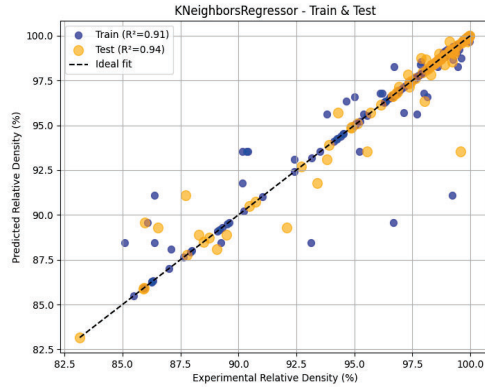
شکل ۳- مقایسه مقادیر ضریب تعیین مدل‌ها بر روی داده‌های تجربی

برای تحلیل بصری، نمودارهای پراکندگی چهار مدل برتر (KNeighborsRegressor، XGBoost، BaggingRegressor و Decision Tree Regressor) ترسیم شده‌اند. این نمودارها مقادیر پیش‌بینی‌شده (محور افقی) را در مقابل مقادیر واقعی (محور عمودی)

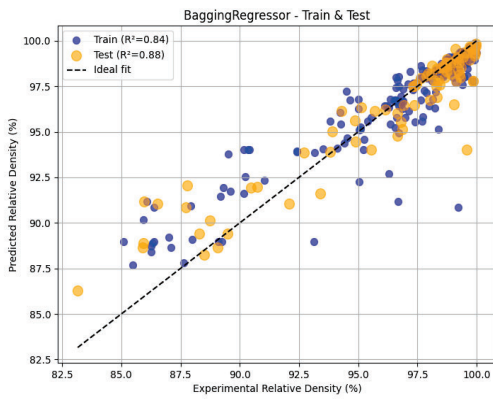
نمایش می‌دهند، با خط نیم‌ساز (شیب ۴۵ درجه) به‌عنوان معیار تطابق کامل رسم شد. نقاط نزدیک به خط نیم‌ساز نشان‌دهنده دقت بالاتر و توانایی بهتر مدل در شبیه‌سازی رفتار داده‌ها هستند.



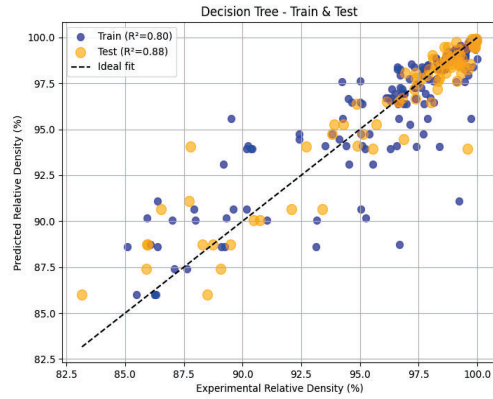
شکل ۵- نمودار پراکندگی مدل XGBoost



شکل ۴- نمودار پراکندگی مدل KNeighborsRegressor



شکل ۷- نمودار پراکندگی مدل Bagging Regressor



شکل ۶- نمودار پراکندگی مدل Decision Tree Regressor

همچنین در شکل ۸، نقشه حرارتی همبستگی پیرسون برای تحلیل وابستگی‌های بین ویژگی‌های داده‌ها ترسیم شده است. این نمودار، ماتریسی رنگی ارائه می‌دهد که همبستگی‌های مثبت و منفی بین جفت ویژگی‌ها را نشان می‌دهد و به شناسایی ویژگی‌های با اطلاعات مشابه یا دارای تداخل کمک می‌کند. نقشه حرارتی همبستگی پیرسون نشان داد که برخی ویژگی‌ها دارای وابستگی‌های قوی هستند، که می‌تواند در تفسیر عملکرد مدل‌ها و انتخاب ویژگی‌های بهینه مفید باشد. این تحلیل بصری، همراه با نتایج عددی، توانایی مدل‌ها در درک روابط پیچیده بین پارامترهای ورودی و چگالی نسبی را تأیید می‌کند.



شکل ۸- نقشه حرارتی همبستگی پیرسون

تحلیل نتایج نشان داد که مدل **KNeighborsRegressor** با ضریب تعیین  $0.94$  بهترین عملکرد را در بین مدل‌های بررسی شده دارد. نمودار پراکندگی این مدل نشان‌دهنده همگرایی بالای نقاط پیش‌بینی با خط نیم‌ساز است، که بیانگر دقت بالا و توانایی تعمیم مناسب به داده‌های جدید است همچنین اختلاف کم بین  $R^2$  داده‌های آموزشی و آزمایشی در مدل **KNeighborsRegressor** نشان‌دهنده عدم وجود بیش‌برازش و پایداری مدل است. در جایگاه‌های بعدی مدل‌های **XGBoost**، **Decision Tree Regressor** و **Bagging** و **Regressor** نیز عملکرد قابل قبولی ارائه دادند. در نتیجه‌گیری، مدل **KNeighborsRegressor** به دلیل دقت بالا و تعمیم‌پذیری مناسب به‌عنوان مدل بهینه انتخاب شد. این مدل توانست مقادیر چگالی نسبی را با کمترین خطا پیش‌بینی کند. نتایج این تحقیق نشان داد که کیفیت و کمیت داده‌های ورودی نقش تعیین‌کننده‌ای در دقت مدل‌ها دارد. پیشنهاد می‌شود برای بهبود عملکرد، داده‌های بیشتری جمع‌آوری شود تا مدل‌ها بتوانند الگوهای پیچیده‌تری را شناسایی کنند. همچنین، بررسی ویژگی‌های اضافی و بهینه‌سازی بیشتر مدل‌ها می‌تواند دقت پیش‌بینی را افزایش دهد. در نهایت، استفاده از یادگیری ماشین نه تنها دقت پیش‌بینی را بهبود می‌بخشد، بلکه درک عمیق‌تری از روابط پنهان در داده‌ها فراهم می‌کند و به طراحی بهتر فرآیندهای صنعتی کمک می‌کند.



- 1- T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, & D. Hui, "Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges," *Composites Part B: Engineering*, 143, 172–196, 2018.
- 2- W. E. King, H. D. Barth, V. M. Castillo, G. F. Gallegos, J. W. Gibbs, D. E. Hahn, C. Kamath, & A. M. Rubenchik, "Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing," *Journal of Materials Processing Technology*, 214(12), 2915–2925, 2014.
- 3- E. Liverani, S. Toschi, L. Ceschini, & A. Fortunato, "Effect of selective laser melting (SLM) process parameters on microstructure and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel," *Journal of Materials Processing Technology*, 249, 255–263, 2017.
- 4- J. L. Mullo, I. La Fé-Perdomo, J. Ramos-Grez, Á. F. Moreira Romero, A. Ramírez-Albán, M. Yarad-Jácome, & G. O. Barrionuevo, "Predicting the Relative Density of Stainless Steel and Aluminum Alloys Manufactured by L-PBF Using Machine Learning," *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 9(6), 185, 2025.
- 5- T. Larimian, M. Kannan, D. Grzesiak, B. AlMangour, & T. Borkar, "Effect of Energy Density and Scanning Strategy on Densification, Microstructure and Mechanical Properties of 316L Stainless Steel Processed via Selective Laser Melting," *Materials Science & Engineering A*, 770, 138455, 2020.
- 6- M. Huang, Z. Zhang, & P. Chen, "Effect of selective laser melting process parameters on microstructure and mechanical properties of 316L stainless steel helical micro-diameter spring," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 104, 2117–2131, 2019.
- 7- W. M. Tucho, V. H. Lysne, H. Austbø, & A. Sjolyst-Kverneland, "Investigation of effects of process parameters on microstructure and hardness of SLM manufactured SS316L," *Journal of Alloys and Compounds*, 740, 910–925, 2018.
- 8- Y. Deng, Z. Mao, N. Yang, X. Niu, & X. Lu, "Collaborative Optimization of Density and Surface Roughness of 316L Stainless Steel in Selective Laser Melting," *Materials*, 13(7), 1601, 2020.
- 9- J. Sun, L. Shen, W. Wang, Z. Liu, H. Chen, J. Duan, & F. Lavecchia, "Study of Microstructure and Properties of 316L with Selective Laser Melting Based on Multivariate Interaction Influence," *Advances in Materials Science and Engineering*, 2020, Article ID 8404052, 1–15, 2020.
- 10- D. Wang, Y. Liu, Y. Yang, & D. Xiao, "Theoretical and experimental study on surface roughness of 316L stainless steel metal parts obtained through selective laser melting," *Rapid Prototyping Journal*, 22(4), 706–716, 2016.
- 11- N. Diaz Vallejo, C. Lucas, N. Ayers, K. Graydon, H. Hyer, & Y. Sohn, "Process Optimization and Microstructure Analysis to Understand Laser Powder Bed Fusion of 316L Stainless Steel," *Metals*, 11(5), 832, 2021.
- 12- S. Cacace, L. Pagani, B. M. Colosimo, & Q. Semeraro, "The effect of energy density and porosity structure on tensile properties of 316L stainless steel produced by laser powder bed fusion," *Progress in Additive Manufacturing*, 7(5), 1053–1070, 2022.
- 13- X. Zhang, L. Chen, J. Zhou, & N. Ren, "Simulation and experimental studies on process parameters, microstructure and mechanical properties of selective laser melting of stainless steel 316L," *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 42(8), 402, 2020.
- 14- W. M. Tucho, V. H. Lysne, H. Austbø, & A. Sjolyst-Kverneland, "Investigation of effects of process parameters on microstructure and hardness of SLM manufactured SS316L," *Journal of Alloys and Compounds*, 740, 910–925, 2018.



15- M. Gor, H. Soni, V. Wankhede, P. Sahlot, K. Grzelak, I. Szachgluchowicz, & J. Kluczyński, "A Critical Review on Effect of Process Parameters on Mechanical and Microstructural Properties of Powder-Bed Fusion Additive Manufacturing of SS316L," *Materials*, 14(21), 6527, 2021.

16- M. Bakhtiarian, "The effects of SLM process parameters on the relative density and hardness of austenitic stainless steel 316L," *Journal of Materials Research and Technology*, 29, 1616–1629, 2024.

17- A. Woźniak, M. Adamiak, G. Chladek, & J. Kasperski, "The Influence of the Process Parameters on the Microstructure and Properties of SLM-Processed 316L Stainless Steel," *Archives of Metallurgy and Materials*, 65(1), 73–80, 2020.

18- S. Theeda, S. H. Jagdale, B. B. Ravichander, & G. Kumar, "Optimization of Process Parameters in Laser Powder Bed Fusion of SS 316L Parts Using Artificial Neural Networks," *Metals*, 13(5), 842, 2023.

19- W. E. King, H. D. Barth, V. M. Castillo, G. F. Gallegos, J. W. Gibbs, D. E. Hahn, C. Kamath, & A. M. Rubenchik, "Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing," *Journal of Materials Processing Technology*, 214(12), 2915–2925, 2014.

# iMat<sup>2025</sup>

The 14<sup>th</sup> International Conference on  
**Metallurgy and Materials Engineering**  
16 & 17 December 2025\ Tehran



چهاردهمین کنفرانس بین المللی  
**مهندسی مواد و متالورژی ایران**  
۲۵ و ۲۶ آذرماه ۱۴۰۴ / تهران

## بررسی و مقایسه ریزساختار پوشش و مقاومت به خوردگی در فولادهای زنگ‌نزن ۳۰۴

### درشت‌دانه و فوق‌ریزدانه پوشش داده شده با آلومینیم به روش سمانتاسیون پودری

لیلا میرزایی<sup>۱</sup>، محسن کریمی<sup>۲</sup>، مجید محمدی<sup>۲</sup>

۱- کارشناس تحقیق و توسعه، شرکت غلتک سازان سپاهان

۲- دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود

Leylamrz98@gmail.com

#### چکیده

در تحقیق حاضر، پوشش نفوذی آلومینیم به روش سمانتاسیون پودری روی دو زیرلایه فولاد ۳۰۴ درشت‌دانه و فوق‌ریزدانه اعمال و ریزساختار، خواص اکسیداسیون و خوردگی قبل و بعد از پوشش‌دهی بررسی و مقایسه شد. در شرایط یکسان پوشش‌دهی، ضخامت پوشش در نمونه فوق‌ریزدانه بیشتر بود که این افزایش به حضور بیشتر مرزدانه‌ها و در نتیجه مسیرهای نفوذ سریع در نمونه فوق‌ریزدانه نسبت به نمونه درشت‌دانه نسبت داده می‌شود. همچنین بررسی مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون نمونه‌های پوشش‌دهی شده نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون بیشتر نمونه فوق‌ریزدانه پوشش‌دار در مقایسه با نمونه درشت‌دانه پوشش‌دار بود که این امر به ضخامت بیشتر پوشش در نمونه فوق‌ریزدانه و تا حدی به مقاومت بیشتر زیرلایه فوق‌ریزدانه نسبت داده می‌شود.

کلمات کلیدی: فولاد زنگ‌نزن آستنیتی، اندازه دانه، سمانتاسیون پودری، خوردگی

#### ۱- مقدمه

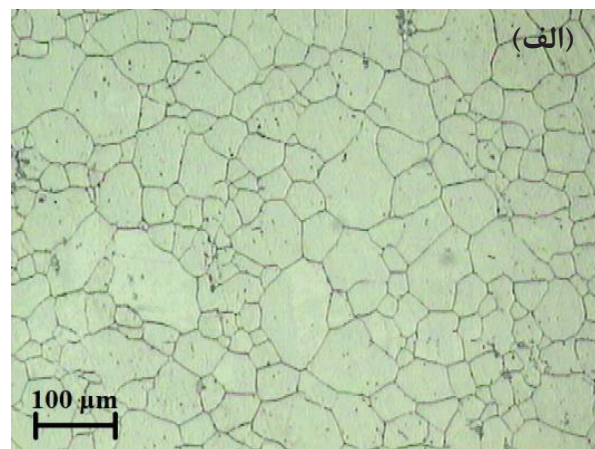
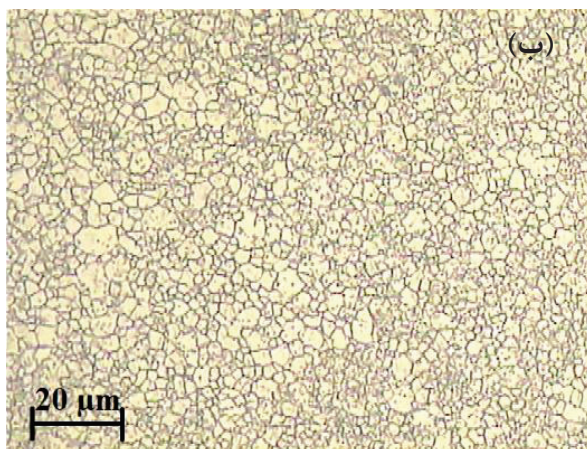
فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی به دلیل مقاومت مناسب در برابر خوردگی، پایداری در دماهای بالا و قیمت نسبتاً پایین، در صنایع مختلف از جمله صنایع شیمیایی، هسته‌ای، نفت و هوافضا کاربرد گسترده‌ای دارند [۱-۳]. عنصر کروم موجود در این فولادها با تشکیل لایه سطحی اکسیدکروم، نقش محافظتی در برابر خوردگی ایفا می‌کند، اما این لایه در دماهای بالا ناپایدار شده و عملکرد حفاظتی آن کاهش می‌یابد [۴]. با وجود مقاومت خوب در برابر خوردگی، این فولادها از نظر استحکام مکانیکی و پایداری در شرایط شدید خورنده و دمای بالا، محدودیت‌هایی دارند [۵]. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، استفاده از پوشش‌های محافظ مقاوم به خوردگی و اکسیداسیون دمای بالا، مانند پوشش‌های نفوذی، پیشنهاد می‌شود. این پوشش‌ها می‌توانند از تبخیر کروم در دماهای بالا جلوگیری کرده و عملکرد حفاظتی زیرلایه را بهبود بخشند. پوشش‌های آلومینایدی به دلیل تشکیل لایه سطحی اکسید آلومینیم ( $Al_2O_3$ ) که فشرده و پایدار است، در مقایسه با سایر پوشش‌ها، مقاومت بالاتری در برابر خوردگی و اکسیداسیون در دمای بالا دارند [۶]. در میان روش‌های مختلف پوشش‌دهی، سمانتاسیون پودری یکی از مؤثرترین و شناخته‌شده‌ترین روش‌ها برای اعمال پوشش‌های نفوذی دما بالا است [۷]. این روش شامل قرار دادن زیرلایه در مخلوطی از پودر شامل منبع عنصر پوشش، فعال‌کننده (معمولاً نمک هالید) و پرکننده بی‌اثر (مانند اکسید آلومینیم) در یک محفظه است که درون کوره قرار گرفته و در اتمسفر محافظ تا دمای بالا حرارت داده می‌شود [۸،۹]. پوشش‌های حاصل از سمانتاسیون پودری، به‌ویژه پوشش‌های آلومینایدی، ترکیبات بین‌فلزی با نقطه ذوب بالا ایجاد می‌کنند که خواص مکانیکی مطلوبی در دمای بالا و مقاومت عالی در برابر خوردگی و اکسیداسیون دارند. این ترکیبات حاوی مقدار کافی آلومینیم هستند که در محیط‌های اکسیدی، لایه نازک و محافظ اکسید آلومینیم تشکیل می‌دهند [۱۰-۱۴]. در این تحقیق، اثر تغییر اندازه دانه زیرلایه فولاد زنگ‌نزن آستنیتی بر ساختار پوشش آلومینایدی و عملکرد آن در برابر خوردگی و اکسیداسیون بررسی شده است. برای این منظور، پوشش نفوذی آلومینیم به روش سمانتاسیون پودری روی دو نمونه فولاد آستنیتی با اندازه دانه درشت و فوق‌ریزدانه اعمال شده و ساختار پوشش، خواص اکسیداسیون و مقاومت به خوردگی آن‌ها مقایسه گردیده است.

## ۲- روش پژوهش

در این تحقیق، فولادهای زنگ‌نزن ۳۰۴ درشت‌دانه با اندازه دانه میانگین  $54 \mu\text{m}$  و فوق‌ریزدانه با اندازه دانه میانگین  $2/6$  (شکل ۱) به عنوان زیرلایه برای پوشش نفوذی آلومینیم انتخاب شدند. فولاد فوق‌ریزدانه، با انجام عملیات ترمومکانیکی نورد سرد سنگین (۹۰٪ کاهش ضخامت) و سپس آنیل در دمای  $850^\circ\text{C}$  به مدت ۱۰ دقیقه روی فولاد درشت‌دانه تولید شد. ترکیب شیمیایی فولاد استفاده شده در جدول ۱ آورده شده است. سطح هر دو نوع نمونه فولادی درشت‌دانه و فوق‌ریزدانه پس از سنباده و پولیش به وسیله اتانول شستشو داده شد. فولادها درون مخلوط پودر سمانتاسیون شامل ۱۰٪ آلومینیم، ۸۵٪ آلومینا و ۵٪ آمونیم کلراید قرار داده شدند و درب ظرف پودر با گچ پاریس آب‌بندی شد تا از خروج زیاد گازها در طول عملیات پوشش‌دهی جلوگیری شود. فرآیند پوشش‌دهی در دمای  $1050^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت تحت دمش گاز آرگون انجام شد. سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده برای تعیین مورفولوژی و ضخامت پوشش‌ها به کمک میکروسکوپ SEM مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. برای بررسی رفتار اکسیداسیون ایزوترمال نمونه‌های پوشش داده شده، آزمایش مقاومت در برابر اکسیداسیون در دمای  $1050^\circ\text{C}$  در هوا در یک کوره الکتریکی انجام شد. در طول اکسیداسیون در دمای  $1050^\circ\text{C}$ ، نمونه‌ها چندین بار در دمای اتاق با ترازوی الکترونیکی با حساسیت  $0.1 \text{ mg}$  وزن شدند. رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده، با انجام آزمون پلاریزاسیون و طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه potansiostat/Galvanostat VERTEX-ONE بررسی شد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳ درصد کلرید سدیم با استفاده از سل سه الکترودی شامل الکتروود مرجع کالومل، الکتروود کمکی پلاتین و الکتروود کاری (نمونه) انجام شد. قبل از انجام آزمون، هر نمونه به مدت ۱ ساعت درون محلول قرار گرفت تا پتانسیل آن به ثبات برسد. آزمون امپدانس با اعمال ولتاژ  $10 \text{ mV}$  در محدوده فرکانسی  $100 \text{ kHz}$  تا  $0.1 \text{ Hz}$  روی نمونه‌ها انجام شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ استفاده شده در این تحقیق.

Element	Fe	C	Cr	Ni	Si	Mn	Al
Concentration, wt. %	69.1	0.09	18.7	8.3	1.1	1.6	0.03



شکل ۱. تصاویر ریزساختار نمونه‌های (الف) درشت‌دانه و (ب) فوق‌ریزدانه.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

تصویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۲ نشان داده شده است. در هر دو اندازه دانه زیرلایه، پوشش شامل یک ناحیه نفوذ متقابل (IDZ)<sup>۱</sup> و یک ناحیه بیرونی کمی تیره‌تر بود. نکته مهم، ضخامت بیشتر پوشش روی زیرلایه فوق‌ریزدانه نسبت به زیرلایه درشت دانه بود. به طوری که ضخامت لایه‌های IDZ و لایه بیرونی در نمونه فوق‌ریزدانه به ترتیب ۳۱ و ۱۱۵  $\mu\text{m}$  بود. این در حالی است که ضخامت این لایه‌ها در نمونه درشت‌دانه به ترتیب ۱۶ و ۶۶  $\mu\text{m}$  بود. بنابراین نتیجه‌گیری می‌شود که در شرایط یکسان پوشش‌دهی، ضخامت پوشش در نمونه فوق‌ریزدانه بیشتر است. این امر به دانسیته بیشتر مرزدانه‌ها به عنوان مسیره‌های نفوذ سریع در نمونه فوق‌ریزدانه نسبت داده می‌شود. ضخامت بیشتر پوشش می‌تواند تاثیر مثبتی روی مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده داشته باشد. منحنی‌های اکسیداسیون ایزوترمال نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دار در شکل ۳ نشان داده شده است. در دمای  $1050^\circ\text{C}$ ، رفتار اکسیداسیون ایزوترمال همه نمونه‌ها از قانون نرخ سهموی پیروی می‌کند. در همه موارد، وزن نمونه‌ها با زمان اکسیداسیون ایزوترمال به صورت سهموی افزایش یافته و در نتیجه قانون سینتیک سهموی را برآورده می‌کند (این نشان می‌دهد که رسوبات اکسیدی که روی سطوح نمونه تشکیل می‌شوند می‌توانند به عنوان یک مانع نفوذ عمل کنند) [۶]. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، نرخ اولیه اکسیداسیون در نمونه‌های بدون پوشش به‌طور قابل توجهی بالا بوده که این امر به دلیل فقدان لایه پوشش محافظ است؛ در نتیجه سطح فلز در معرض اکسیداسیون آزادانه قرار گرفته است. بررسی نتایج در بازه‌های زمانی طولانی‌تر بیانگر آن بود که نمونه فوق‌ریزدانه بدون پوشش، دارای مقاومت بهتری در برابر اکسیداسیون نسبت به نمونه درشت‌دانه بدون پوشش است. علاوه‌براین، اعمال پوشش آلومینایدی در هر دو نوع زیرلایه تأثیر چشم‌گیری در بهبود مقاومت به اکسیداسیون داشته و نمونه‌های پوشش‌داده‌شده با روش سمانتاسیون، عملکرد مناسبی در دمای بالای  $1050^\circ\text{C}$  ارائه کرده‌اند. تحلیل منحنی‌های اکسیداسیون این نمونه‌ها، دو مرحله مجزا را نشان می‌دهد. مرحله اول شامل افزایش سریع اکسیداسیون به دلیل هسته‌زایی و تشکیل اولیه لایه اکسید، و مرحله دوم که در آن با ضخیم‌شدن تدریجی این لایه، نرخ اکسیداسیون کاهش یافته و در نهایت به شکل سهموی در منحنی منجر شده است. پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون ایزوترمال، یک پوسته اکسیدی سیاه رنگ که در برخی نواحی از سطح نمونه جدا شده بود، روی نمونه‌های بدون پوشش تشکیل شد. از سوی دیگر، نمونه‌های پوشش داده شده پس از ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون ایزوترمال، مقاومت خوبی در برابر پوسته شدن و ترک خوردگی نشان دادند. پوسته شدن پوسته اکسیدی معمولاً در موادی که در معرض دماهای بالا قرار دارند، رخ می‌دهد. تنش ایجاد شده در طول اکسیداسیون می‌تواند اکسید را از فلز جدا کند، زیرا پوسته‌های اکسیدی و پوشش زیر پوسته‌ها همواره ضرایب انبساط حرارتی متفاوتی دارند.

آزمون امپدانس الکتروشیمیایی یکی از راه‌های مفید جهت بررسی مقاومت به خوردگی و رفتار الکتروشیمیایی فلزات است. شکل ۴، منحنی‌های نایکوئیست<sup>۲</sup> حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد را برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده نشان می‌دهد. منحنی‌های نایکوئیست به صورت قوس‌های متراکم و تقریباً مشابه برای نمونه‌های مختلف، بیانگر رفتار خوردگی مشابه در میان نمونه‌های مورد آزمایش است. این فشردگی می‌تواند به علت وجود ناهمگنی‌های سطحی نمونه‌ها باشد. طبق تحقیقات انجام شده، قطر بزرگتر منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی، مقاومت به خوردگی بالاتر را نشان می‌دهد. بر این اساس طبق شکل ۴، بین نمونه‌های پوشش داده نشده تفاوت کمی در مقاومت به خوردگی وجود دارد. نتایج نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی نمونه فوق‌ریزدانه نسبت به نمونه درشت‌دانه، به صورت معنادار

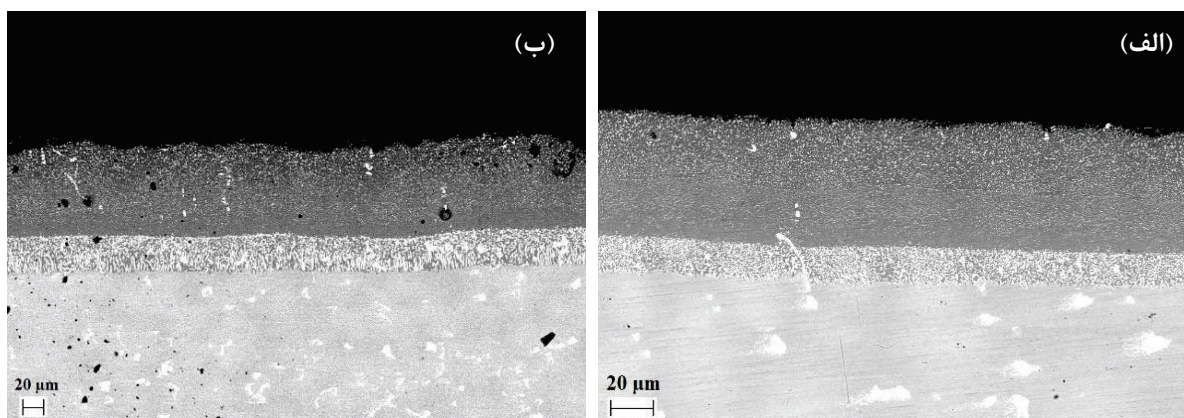
<sup>۱</sup> Interdiffusion zone

<sup>۲</sup> منحنی نایکوئیست، نموداری در تحلیل امپدانس الکتروشیمیایی است که در آن جزء موهومی ( $Z''$ ) مقاومت الکتریکی، در برابر جزء حقیقی ( $Z'$ ) رسم می‌شود. این نمودار امکان تحلیل رفتار خوردگی، ظرفیت لایه مضاعف و مقاومت لایه‌های سطحی فلزات را فراهم می‌سازد.

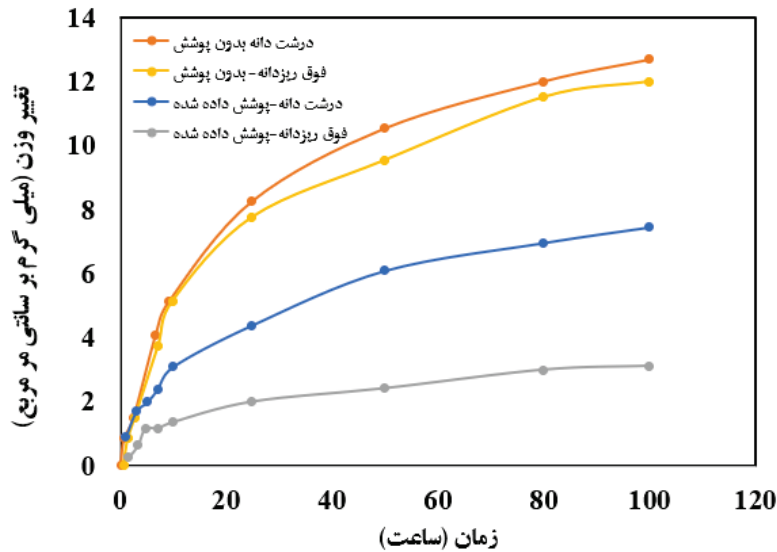
بیشتر است. مطابق با شکل ۴ مشاهده می‌شود که با پوشش‌دهی هر دو نمونه درشت‌دانه و فوق‌ریزدانه، مقاومت به خوردگی به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. با این وجود، مقاومت به خوردگی نمونه فوق‌ریزدانه پوشش داده شده از نمونه درشت‌دانه پوشش داده شده بیشتر است. هر چند مقاومت به خوردگی زیرلایه فوق‌ریزدانه کمی بیشتر است، اما عمده مقاومت بهتر نمونه فوق‌ریزدانه پوشش داده شده، به ضخامت بیشتر پوشش روی آن در مقایسه با نمونه درشت‌دانه پوشش داده شده نسبت داده می‌شود.

با توجه به بررسی‌های انجام شده نتایج زیر حاصل شد:

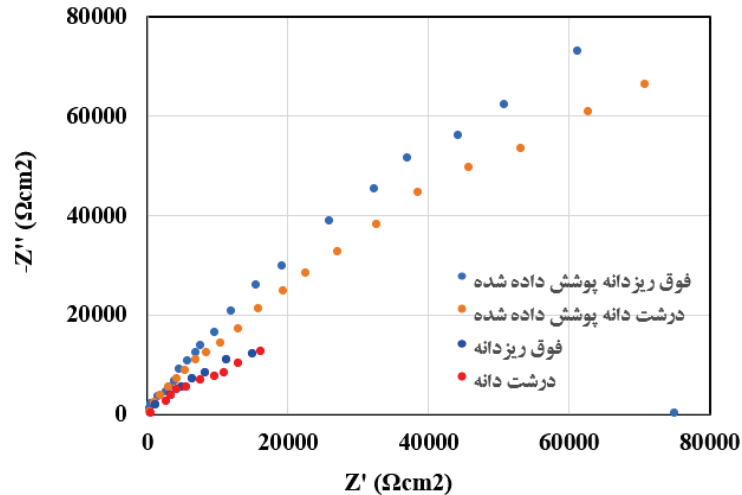
- کاهش اندازه دانه زیرلایه فولادی تأثیر چشم‌گیری بر افزایش ضخامت پوشش نفوذی آلومینیم داشت، به طوری که ضخامت لایه بیرونی پوشش در نمونه فوق‌ریزدانه حدود ۱/۷۴ برابر بیشتر از نمونه درشت‌دانه به دست آمد.
- آزمون اکسیداسیون ایزوترمال نشان داد که رفتار اکسیداسیون تمامی نمونه‌ها از قانون سهموی تبعیت می‌کند. با این حال، پوشش آلومینایدی موجب بهبود قابل توجه مقاومت به اکسیداسیون در هر دو نمونه شد و بهترین عملکرد مربوط به نمونه فوق‌ریزدانه پوشش‌دار بود.
- نمونه فوق‌ریزدانه پوشش‌داده‌شده، در آزمون اکسیداسیون ایزوترمال در دمای  $1050^{\circ}\text{C}$ ، کاهش جرم اکسیداسیونی حدود ۵۰-۴۰٪ نسبت به نمونه درشت‌دانه بدون پوشش نشان داد.
- تحلیل آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان داد که اعمال پوشش آلومینایدی منجر به افزایش چشم‌گیر مقاومت به خوردگی شد، ضمن اینکه زیرلایه فوق‌ریزدانه به دلیل ضخامت بیشتر پوشش و ساختار ریزدانه‌تر، عملکرد مطلوب‌تری را نسبت به سایر نمونه‌ها ارائه کرد. نمودار نایکوئیست این نمونه دارای قوس با قطر بزرگتری بود که به افزایش مقاومت قطبی ( $R_p$ ) آن نسبت داده می‌شود.
- به صورت کلی، استفاده از ساختار فوق‌ریزدانه در زیرلایه و اجرای پوشش آلومینایدی با روش سماتاسیون، منجر به بهبود چشمگیر خواص خوردگی و اکسیداسیون در فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ شد.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپی از سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده، (الف) نمونه درشت‌دانه و (ب) نمونه فوق‌ریزدانه.



شکل ۳- منحنی‌های تغییر وزن نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در هوای ۱۰۵۰ °C.



شکل ۴- منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در محلول کلریدسدیم ۳/۵ درصد.

#### ۴- مراجع

- 1- D. Laverde, T. Gomez-Acebo, F. Castro, "Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam", Corros. Sci. 2004, 46, 613–631.
- 2- F.J. Pérez, M.J. Cristobal, M.P. Hierro, F. Pedraza, "The influence of implanted silicon on the cyclic oxidation behaviour of two different stainless steels", Surf. Coatings Technol. 1999, 120, 442–447.
- 3- F. Riffard, H. Buscaïl, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel, S. Perrier, "The influence of implanted yttrium on the cyclic oxidation behaviour of 304 stainless steel", Appl. Surf. Sci. 2006, 252, 3697–3706.
- 4- S. Sharafi, M.R. Farhang, "Effect of aluminizing on surface microstructure of an HH309 stainless steel", Surf. Coatings Technol. 2006, 200, 5048–5051.
- 5- P.A. Dearnley, G. Aldrich-Smith, "Corrosion–wear mechanisms of hard coated austenitic 316L stainless steels", Wear. 2004, 256, 491–499.
- 6- M. Zandrahimi, J. Vatandoost, H. Ebrahimifard, "Pack cementation coatings for high-temperature oxidation



- resistance of AISI 304 stainless steel", J. Mater. Eng. Perform. 2012, 21, 2074–2079.
- 7- Y.Z. Liu, Q. Wu, S.S. Li, Y. Ma, S.K. Gong, "Preparation and oxidation behaviour of an Al-Si Coating on a Ni3Al based single crystal superalloy IC21", in: Mater. Sci. Forum, Trans Tech Publ, 2013, 575–581.
- 8- R. Mevrel, C. Duret, R. Pichoir, "Pack cementation processes", Mater. Sci. Technol. 1986, 2, 201–206.
- 9- J.R. Davis, "Surface engineering for corrosion and wear resistance", ASM international, 2001.
- 10- R.S. Dutta, P. Mishra, V. Singh, K. Singh, "Development of Thin Aluminide Coatings on Alloy 800 Substrate", in: Appl. Microsc. Mater. Life Sci. Proc. 12th Asia-Pacific Microsc. Conf., Springer, 2021, 13–23.
- 11- F. Üstel, S. Zeytin, "Growth morphology and phase analysis of titanium-based coating produced by thermochemical method", Vacuum. 2006, 81, 360–365.
- 12- T.L. Hu, H.L. Huang, D. Gan, T.Y. Lee, "The microstructure of aluminized type 310 stainless steel", Surf. Coatings Technol. 2006, 201, 3502–3509.
- 13- F.J. Pérez, M.P. Hierro, F. Pedraza, M.C. Carpintero, C. Gómez, R. Tarrn, "Effect of fluidized bed CVD aluminide coatings on the cyclic oxidation of austenitic AISI 304 stainless steel", Surf. Coatings Technol. 2001, 145, 1–7.
- 14- C.H. Koo, T.H. Yu, "Pack cementation coatings on Ti3Al–Nb alloys to modify the high-temperature oxidation properties", Surf. Coatings Technol. 2000, 126, 171–180.



## Applications of Artificial Intelligence in Materials Engineering: Opportunities, Challenges, and Future Directions

Leyla Mirzaei<sup>1\*</sup>, Arash Bagherieh<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Research and Development Unit of GHALTAK SAZAN SEPAHAN Company, Isfahan, Iran

\* leylamirzaei@email.com

**Abstract-** Artificial intelligence (AI) is transforming materials engineering by accelerating discovery, optimizing processes, and supporting sustainability. This review examines AI applications in materials design, microstructure analysis, steelmaking, and corrosion prediction. Techniques such as deep learning, digital twins, and explainable AI are discussed. Key challenges include data scarcity and model interpretability. A roadmap is proposed to enhance industrial adoption through physics-informed models and uncertainty quantification.

**Keywords** - Artificial Intelligence, Corrosion Prediction, Microstructure Analysis, Process Optimization

### I. INTRODUCTION

Artificial intelligence (AI) is profoundly reshaping the landscape of materials engineering by replacing conventional trial-and-error methodologies with intelligent, data-driven strategies. Traditional approaches often relied on iterative experimentation and empirical intuition, which, while valuable, were time-consuming and limited in scope. In contrast, AI leverages vast datasets and computational power to accelerate discovery, reduce uncertainty, and uncover hidden correlations that would be infeasible to detect manually.

At the heart of this transformation are deep learning algorithms capable of extracting complex patterns from high-dimensional, multimodal datasets. These algorithms enable accurate prediction and optimization of material properties such as strength, ductility, corrosion resistance, and thermal stability. By learning from historical data and simulation outputs, AI models can generalize across compositions and processing conditions, guiding researchers toward promising material candidates with unprecedented efficiency.

Multimodal learning frameworks further enhance this capability by integrating diverse data sources—including imaging (e.g., SEM, TEM), spectroscopy (e.g., XRD, EDS), and computational simulations (e.g., DFT, MD)—into unified representations of material behavior. This holistic approach allows for simultaneous analysis of structural, chemical, and functional attributes, enabling deeper insights into phase transformations, defect dynamics, and degradation mechanisms [1].

A striking example of AI's potential is DeepMind's GNoME model, which employed graph neural networks to predict over 2.2 million crystal structures. Among these, approximately 381,000 were identified as thermodynamically stable, dramatically expanding the known chemical space and offering new candidates for applications in semiconductors, batteries, photovoltaics, and quantum materials. This achievement is equivalent to centuries of manual experimentation and exemplifies the scalability and precision of AI in materials discovery [2].

Beyond crystal prediction, AI techniques such as machine learning (ML), convolutional neural networks (CNNs), and reinforcement learning (RL) have been successfully applied to a wide range of materials engineering challenges [3-6].

These include:

- Alloy design: Accelerating the development of high-performance alloys with tailored mechanical, thermal, and corrosion-resistant properties.
- Microstructure analysis: Automating the classification and quantification of grain boundaries, phases, inclusions, and defects using image-based learning.
- Corrosion prediction: Modeling electrochemical behavior and degradation kinetics under diverse environmental conditions, including chloride-rich and acidic media.
- Steelmaking optimization: Enhancing process control, energy efficiency, and product quality through real-time monitoring and adaptive decision-making.



## II. MATERIALS AND METHODS

This review adopts a systematic methodology to capture the current landscape of artificial intelligence (AI) applications in materials engineering, with a particular emphasis on metallurgical processes. A comprehensive literature search was conducted across major academic databases, including Scopus, Web of Science, IEEE Xplore, and Google Scholar. The search strategy combined relevant keywords such as Artificial Intelligence, Machine Learning, Deep Learning, Materials Engineering, Metallurgy, Steelmaking, Microstructure Analysis, and Materials Discovery. To ensure both quality and relevance, only peer-reviewed journal articles, conference papers, and technical reports published mainly within the last five to seven years were considered. This temporal filter was applied to capture the most recent advances while excluding outdated studies. Similar approaches have been reported in recent bibliometric and systematic reviews of AI in materials science [7,8]. Preference was given to studies presenting novel AI applications that demonstrated measurable performance improvements, including higher prediction accuracy, efficiency gains, or cost reductions. For example, recent surveys have emphasized the integration of materials informatics with experimental databases and computational modeling as a structured methodology for advancing the field [9]. Mini-reviews on machine-learning-driven discovery also highlight generative design strategies and high-throughput screening as emerging methodological trends [10].

All collected studies underwent a rigorous screening process to evaluate their practical contributions, algorithms employed, and relevance to industrial or scientific applications. The final selection was categorized into four thematic domains:

1. AI in steelmaking processes
2. AI in microstructure prediction and analysis
3. AI-driven corrosion and wear prediction
4. AI methodologies for materials discovery and design

For each category, the review summarizes the AI methods used, their contributions to the field, and the challenges and opportunities identified. This structured approach provides a holistic overview of the current state of AI in materials engineering and offers guidance for future research and industrial deployment.

The general workflow of this review methodology is illustrated in Figure 1, which outlines the complete pipeline from data collection and preprocessing to model training, validation, and industrial application. This framework supports the thematic categorization and ensures consistency across the reviewed studies.

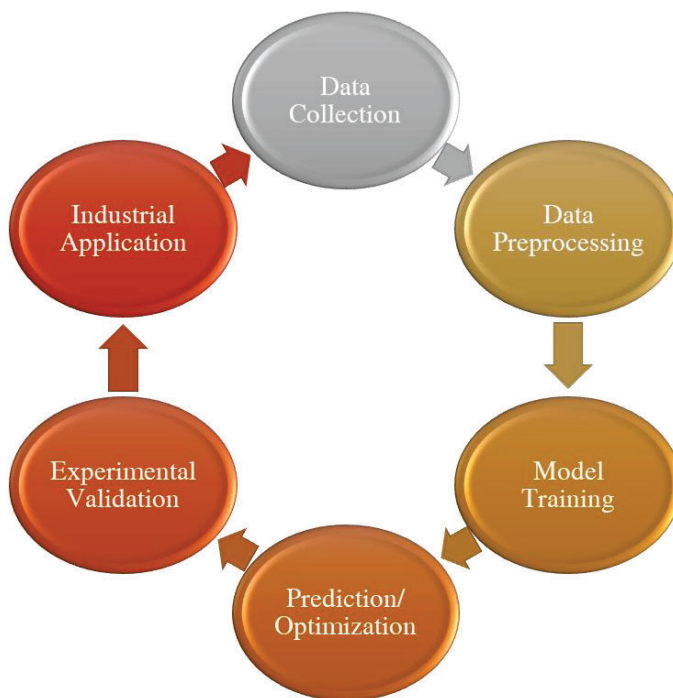


Fig. 1: Workflow of AI applications in materials engineering



### III. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSION

The integration of artificial intelligence into materials engineering has led to significant advancements across multiple domains. This section presents a structured overview of four major application areas, highlighting both the technical contributions and the practical challenges reported in recent literature.

#### III.A. Materials Discovery and Design

Generative models such as Generative Adversarial Networks (GANs) and Variational Autoencoders (VAEs) enable rapid exploration of chemical space, predicting properties like band gap, hardness, and conductivity. A prominent example is DeepMind's GNoME model, which predicted over 2.2 million crystal structures, including more than 380,000 stable materials, thereby expanding the known chemical space substantially [2]. Despite these achievements, challenges such as data scarcity, biases in training datasets, and high computational costs persist. Emerging strategies like active learning and Bayesian optimization offer promising solutions by intelligently selecting experiments that maximize knowledge gain while minimizing resource consumption [6].

#### III.B. Microstructure Prediction and Analysis

Understanding and characterizing microstructure is essential for predicting material performance. Convolutional Neural Networks (CNNs) have revolutionized micrograph analysis by automating phase segmentation, defect detection, and grain size quantification [4]. These methods reduce reliance on manual inspection and improve reproducibility. However, imaging inconsistencies, annotation errors, and limited model interpretability remain barriers to adoption. Explainable AI techniques such as Grad-CAM and attention mechanisms are increasingly used to enhance transparency and foster trust in AI-driven microstructural characterization [11].

#### III.C. Steelmaking Process Optimization

Steelmaking is one of the most energy-intensive industrial processes, offering substantial opportunities for AI-driven optimization. Reinforcement learning (RL) agents and supervised models have been applied to predict endpoint chemistry, slag properties, and refractory wear. For instance, Liu et al. demonstrated that multiobjective RL reduced energy consumption by nearly 7% in electric arc furnace operations while maintaining product quality [5]. Despite these benefits, noisy industrial datasets, dynamic process conditions, and operator resistance to automation pose significant challenges. The implementation of robust machine learning operations (MLOps) pipelines is recommended to ensure reliability, scalability, and traceability in real-world environments [12].

#### III.D. Corrosion and Wear Prediction

AI techniques are increasingly used to predict corrosion rates and wear mechanisms under diverse environmental conditions. Neural networks trained on historical performance data can estimate component lifetimes and optimize protective coatings. These models also support predictive maintenance strategies across various industries. In a recent study, Dong et al. applied Random Forest and other ML models to predict corrosion current density for soil-buried steel, achieving excellent accuracy ( $R^2 \approx 0.987$ ) using environmental variables such as soil resistivity, moisture content, and chloride concentration [6]. Nonetheless, generalization across different operating environments remains a key limitation, emphasizing the need for shared databases and hybrid AI-physics approaches. Table I provides a consolidated overview of the reported advantages and challenges associated with AI applications in materials discovery, microstructure analysis, steelmaking optimization, and corrosion prediction.

TABLE I: BENEFITS AND LIMITATIONS OF AI APPLICATIONS IN MATERIALS ENGINEERING

Application Area	Benefits	Limitations
Materials Discovery & Design	Accelerates exploration of chemical space; enables generative design of novel compounds	Data scarcity; bias in training datasets; high computational cost
Microstructure Analysis	Automated defect detection; improved accuracy and reproducibility	Imaging inconsistencies; annotation errors; limited interpretability
Steelmaking Process Optimization	Reduced energy use; predictive control; longer equipment lifespan	Noisy industrial data; dynamic conditions; operator resistance
Corrosion & Wear Prediction	Improved lifetime estimation; supports predictive maintenance	Limited generalization across environments; need for large shared datasets

### ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the Research and Development Unit of GHALTAK SAZAN SEPAHAN Company for technical support and resources.



## REFERENCES

- [1]. Gong, S., Wang, S., Zhu, T., Shao-Horn, Y., & Grossman, J. C. (2023). Multimodal machine learning for materials science: Composition-structure bimodal learning for experimentally measured properties. arXiv preprint.
- [2]. Merchant, A., Cubuk, E. D., et al. (2023). Scaling deep learning for materials discovery. *Nature*, 636, 765-771.
- [3]. Agrawal, A., & Choudhary, A. (2019). Deep materials informatics: Applications of deep learning in materials science. *MRS Communications*, 9(3), 779-792.
- [4]. Holm, E. A., Cohn, R., Gao, N., Kitahara, A. R., Matson, T. P., Lei, B., & Yarasi, S. R. (2020). Computer vision and machine learning for microstructural characterization and analysis. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 51(12), 5985-5999.
- [5]. Liu, C., Tang, L., & Zhao, C. (2023). A novel dynamic operation optimization method based on multiobjective deep reinforcement learning for steelmaking processes. *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*, 35(3), 3325-3339.
- [6]. Choudhary, K., DeCost, B., Chen, C., Jain, A., Tavazza, F., Cohn, R., ... & Wolverton, C. (2022). Recent advances and applications of deep learning methods in materials science. *npj Computational Materials*, 8(1), 59.
- [7]. Vergara, D. (2024). Artificial Intelligence reinventing materials engineering. *Applied Sciences*, 14(18), 8143.
- [8]. Pievaste, I. (2025). Artificial intelligence in materials science and engineering: A review. *Composite Structures*, 330, 117888.
- [9]. Papadimitriou, I. (2024). AI methods in materials design, discovery and manufacturing. *Computational Materials Science*, 240, 112045.
- [10]. Nematov, D., & Hojamberdiev, M. (2025). Machine learning-driven materials discovery: Unlocking next-generation functional materials – A mini-review. *arXiv preprint*.
- [11]. Oviedo, F., Ferres, J. L., Buonassisi, T., & Butler, K. T. (2022). Interpretable and explainable machine learning for materials science and chemistry. *Accounts of Materials Research*, 3(6), 597-607.
- [12]. Zhou, H., He, Y., Li, B., Song, D., Zhu, Q., & Li, Y. (2024). Ironmaking process under artificial intelligence technology: A review. *Ironmaking & Steelmaking*.

## ارزیابی جامع از ریزساختار تا چالش‌های صنعتی، طراحی و توسعه فولادهای نسل سوم با تأکید بر رفتار آستنیت باقی‌مانده

لیلا میرزایی<sup>۱</sup>، عدنان علیزاده<sup>۲</sup>

۱- کارشناس تحقیق و توسعه، شرکت غلتک سازان سپاهان

۲- دانشکده مهندسی مواد و عمران، دانشگاه شیراز

leylamrz98@gmail.com

### چکیده

فولادهای نسل سوم با هدف ایجاد تعادل بین استحکام بالا، شکل‌پذیری مطلوب و هزینه تولید مناسب، به‌عنوان راهکاری نوین در صنعت فولاد معرفی شده‌اند. این مقاله مروری با تمرکز بر نقش آستنیت باقی‌مانده، به بررسی خانواده‌های اصلی فولادهای نسل سوم شامل Q&P، CFB و فولادهای منگنز متوسط می‌پردازد. فرآیندهای نوین مانند کوئچ و تقسیم‌بندی و آنیلینگ با استحاله معکوس، امکان دستیابی به ریزساختارهای پایدار و چندفازی را فراهم می‌سازند. چالش‌هایی نظیر ترک‌خوردگی لبه، بازگشت فتری و مشکلات جوش‌پذیری نیز تحلیل شده و راهکارهای مهندسی برای رفع آن‌ها ارائه گردیده است. این مطالعه نشان می‌دهد که کنترل هم‌زمان ترکیب شیمیایی، فرآیندهای ترمومکانیکی و طراحی ریزساختار، کلید تحقق پتانسیل صنعتی این فولادهاست.

کلمات کلیدی: فولادهای نسل سوم، اثر آستنیت باقی‌مانده پایدار، فولادهای منگنز متوسط، عملیات Q&P

### ۱- مقدمه

صنعت فولاد در پاسخ به نیاز روزافزون صنایع، به ویژه صنعت خودروسازی، برای دستیابی به فولادهای پیشرفته با استحکام بالا (Advanced High-Strength Steels - AHSS)، شاهد تحولات چشمگیری بوده است [۱]. این مسیر تکاملی را می‌توان به سه نسل اصلی تقسیم کرد. نسل اول فولادهای استحکام بالای پیشرفته مانند فولادهای دوفازی، چندفازی و فولادهای با پلاستیسیته ناشی از استحاله با ریزساختار عمدتاً فریتی-مارتنزیتی یا فریتی-بینیتی، که استحکام بالایی داشتند اما با افزایش استحکام، شکل‌پذیری آن‌ها به شدت کاهش می‌یافت. برای غلبه بر این محدودیت، نسل دوم این فولادها توسعه یافت. این نسل، مانند فولادهای با پلاستیسیته ناشی از دوقلوبی شدن با ریزساختار کاملاً آستنیتی، شکل‌پذیری فوق‌العاده‌ای ارائه دادند، اما به دلیل نیاز به مقادیر بالای عناصر آلیاژی گران‌قیمت (به‌ویژه منگنز)، هزینه تولید آن‌ها بسیار بالا بود و با چالش‌های جوش‌پذیری و حساسیت به ترک‌خوردگی مواجه بودند [۲]. این محدودیت‌ها یک شکاف خواص مشخص ایجاد کرد و صنعت را به سمت فولادهایی سوق داد که بتوانند استحکام بالای نسل اول را با شکل‌پذیری بهتر و با هزینه‌ای به مراتب کمتر از نسل دوم ارائه دهند. این نیاز، فلسفه وجودی توسعه فولادهای نسل سوم بود. هدف اصلی این نسل، دستیابی به خواص مکانیکی در محدوده‌ای بین نسل اول و دوم با هزینه‌های تولید منطقی است [۱]. سنگ بنای متالورژیکی اکثر فولادهای نسل سوم، مهندسی دقیق ریزساختار به منظور دستیابی به کسر حجمی قابل توجهی از فاز آستنیت باقی‌مانده در یک زمینه سخت مانند مارتنزیت یا بینایت است [۱]. این آستنیت نیمه پایدار هنگام تغییر شکل پلاستیکی به فاز سخت مارتنزیت استحاله می‌یابد. این پدیده که به آن اثر پلاستیسیته ناشی از استحاله گفته می‌شود، با افزایش موضعی نرخ کارسختی، از تمرکز کرنش در یک ناحیه خاص جلوگیری کرده و تغییر شکل را به سایر نواحی قطعه منتقل می‌کند که در نتیجه پدیده گلوبی شدن را به تأخیر انداخته و شکل‌پذیری یکنواخت و کل قطعه را به شدت افزایش می‌دهد [۳]. کارایی اثر پلاستیسیته ناشی از استحاله به شدت به پایداری مورفولوژی و توزیع آستنیت باقی‌مانده بستگی دارد که این ویژگی‌ها از طریق کنترل دقیق ترکیب شیمیایی و فرآیند تولید مهندسی می‌شوند [۴]. با توجه به نیاز روزافزون صنایع به موادی که بتوانند ترکیبی از استحکام بالا، شکل‌پذیری مطلوب و هزینه مناسب را فراهم سازند، فولادهای پیشرفته با استحکام بالا به‌ویژه فولادهای نسل سوم، به‌عنوان راهکاری استراتژیک برای

پاسخگویی به این الزامات مطرح شده‌اند. این فولادها با بهره‌گیری از طراحی متالورژیکی نوآورانه، قابلیت‌های جدیدی در مهندسی ریزساختار، فرآیندهای حرارتی و خواص مکانیکی ارائه می‌دهند.

## ۲- روش پژوهش

در این مقاله مروری با تمرکز بر تازه‌ترین یافته‌های پژوهشی، به دسته‌بندی فولادهای نسل سوم پرداخته شده و خانواده‌های اصلی این فولادها شناسایی شده است. نوآوری‌های کلیدی در فرآیندهای تولید، طراحی عملیات حرارتی پیشرفته و مهندسی دقیق ریزساختار با تأکید بر مورفولوژی و توزیع فاز آستنیت تحلیل شده و ارائه می‌گردد. همچنین تحولات اخیر در توسعه فولادهای منگنز متوسط و چالش‌های موجود در مسیر تولید صنعتی و کاربردهای عملی این فولادها از جمله مشکلات شکل‌پذیری، جوش‌پذیری و کنترل استحاله به‌صورت جامع بررسی شده است. فولادهای نسل سوم شامل خانواده‌هایی متنوع با طراحی‌های متالورژیکی متمایز هستند که به‌منظور دستیابی همزمان به استحکام بالا و شکل‌پذیری مطلوب توسعه یافته‌اند [۵]. از جمله آن‌ها می‌توان به فولادهای کوئچ و تقسیم‌بندی شده<sup>۱</sup> اشاره کرد که طی یک سیکل حرارتی خاص با تشکیل مارتنزیت و آستنیت و نفوذ کربن از مارتنزیت فوق اشباع به آستنیت، ریزساختاری پایدار ایجاد می‌کنند. در این فولادها برای جلوگیری از تشکیل کاربیدهای ناخواسته، معمولاً از سیلیسیم یا آلومینیوم بهره گرفته می‌شود [۶]. فولادهای با بینایت فاقد کاربید<sup>۲</sup> نیز با مهار تشکیل سمنتیت، ساختاری متشکل از فریت بینیتی و آستنیت باقی‌مانده ایجاد نموده که شکل‌پذیری موضعی را بهبود می‌دهد [۷]. فولادهای با منگنز متوسط<sup>۳</sup> به دلیل تعادل مناسب بین خواص مکانیکی و هزینه، اهمیت ویژه‌ای دارند. ریزساختار این فولادها که متشکل از فریت و آستنیت ریزدانه است، از طریق فرآیند آنیلینگ با استحاله معکوس آستنیت<sup>۴</sup> حاصل می‌شود و همین امر آن‌ها را برجسته می‌سازد [۸]. افزون بر این، نسل‌های نوینی مانند فولادهای δ-TRIP با حضور فاز فریت دلتا و فولادهای نانو ساختار، امکان دستیابی به کشش عمیق<sup>۵</sup> و افزایش طول بسیار بالا (بیش از ۳۰٪) را فراهم کرده‌اند و چشم‌اندازهای نوینی برای توسعه کاربردهای صنعتی گسترده‌تر ایجاد نموده‌اند [۵]. در فولادهای نسل سوم، دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب مستلزم استفاده از فرآیندهای پیشرفته تولید و عملیات حرارتی نوآورانه است که نیازمند کنترل دقیق پارامترهای سینتیکی و ترکیب شیمیایی می‌باشد. فرآیند کوئچ و تقسیم‌بندی با جداسازی مراحل تشکیل مارتنزیت و غنی‌سازی آستنیت توسط کربن، امکان تنظیم دقیق‌تر ریزساختار و کنترل بر خواص نهایی را فراهم می‌سازد [۹]. موفقیت این فرآیند وابسته به جلوگیری از واکنش‌های رقابتی مانند تشکیل بینایت یا رسوب کاربیدها است که با مصرف کربن مانع از پایداری آستنیت می‌شوند، به همین منظور استفاده از عناصری چون سیلیسیم و آلومینیوم برای گسترش محدوده دما-زمان بهینه ضروری است. این فرآیند بر مبنای مدل شبه‌تعادل با نفوذ محدود عناصر جانشین<sup>۶</sup> طراحی شده که در آن تنها کربن میان فازها نفوذ می‌کند [۶]. در کنار آن، فرآیند آنیلینگ بین‌بحرانی با استحاله معکوس آستنیت نیز در فولادهای منگنز متوسط، مسیر اصلی برای دستیابی به ریزساختارهای فوق‌العاده ریزدانه و پایدار است. در این فرآیند عناصر آستنیت‌زایی مانند منگنز و کربن به آستنیت جدید نفوذ کرده و پایداری آن را در دمای محیط تضمین می‌کنند [۸]. همچنین ویژگی‌های مورفولوژیکی ریزساختار که به سابقه فرآیندهای ترمومکانیکی<sup>۷</sup> وابسته‌اند، تأثیر چشمگیری بر خواص نهایی دارند. برای مثال ریزساختار لایه‌ای<sup>۸</sup> حاصل از نورد گرم و ریزساختار هم‌محور یا کروی<sup>۹</sup> حاصل از نورد سرد و آنیل، تأثیر مستقیمی بر خواص مکانیکی، به ویژه مقاومت به تردی هیدروژنی دارند [۱۰]. فولادهای منگنز متوسط با دارا بودن ۳ تا ۱۲ درصد وزنی منگنز

<sup>1</sup> Q&P

<sup>2</sup> CFB

<sup>3</sup> Med-Mn – Medium-Manganese

<sup>4</sup> Austenite Reverted Transformation - ART

<sup>5</sup> Deep drawability

<sup>6</sup> CPE- Constrained Paraequilibrium

<sup>7</sup> TMCP- Thermo-Mechanical Control Process

<sup>8</sup> Lamellar

<sup>9</sup> Equiaxed/Globular

[۱۱]، با فراهم ساختن ترکیب مناسبی از استحکام بالا، شکل‌پذیری مطلوب و هزینه تولید مناسب، یکی از گزینه‌های پیشرو در تجاری‌سازی نسل سوم محسوب می‌شوند. پایداری فاز آستنیت در این فولادها قابل تنظیم بوده و امکان فعال‌سازی کنترل‌شده مکانیزم‌های تقویت مانند TRIP و در برخی موارد TWIP را فراهم می‌سازد [۱۲]. نقش کلیدی سایر عناصر آلیاژی مانند کربن، سیلیسیم و آلومینیوم نیز در بهبود خواص مکانیکی و کنترل ریزساختار غیرقابل چشم‌پوشی است [۱۳]. با وجود ویژگی‌های مکانیکی برجسته، فولادهای نسل سوم در مسیر تولید و تجاری‌سازی با چالش‌های فنی قابل توجهی مواجه‌اند که عمدتاً در سه حوزه شکل‌پذیری، جوشکاری و پوشش‌دهی نمود می‌یابند. استحکام بالا و نرخ کارسختی زیاد این فولادها فرآیندهای شکل‌دهی را با دشواری‌هایی مانند نیاز به نیروهای بالا، بازگشت فنری و ترک‌خوردگی لبه مواجهه می‌سازد [۱۴]. در حوزه جوشکاری، پدیده‌هایی همچون تردی ناشی از فلز مذاب<sup>۱</sup> در جوشکاری مقاومتی نقطه‌ای فولادهای گالوانیزه [۱۵]، ترک‌خوردگی تأخیری ناشی از هیدروژن در فولادهای با استحکام بالا [۱۶]، و نرم‌شدگی ناحیه متأثر از حرارت<sup>۲</sup> [۱۷] از مهم‌ترین موانع فنی محسوب می‌شوند. این موارد می‌توانند موجب کاهش استحکام و ایمنی اتصالات شوند. از سوی دیگر وجود عناصر آلیاژی مانند سیلیسیم و منگنز در ترکیب شیمیایی، به دلیل تشکیل اکسیدهای سطحی پایداری، پوشش‌دهی گالوانیزه گرم را با مشکلاتی از جمله کاهش چسبندگی و یکنواختی پوشش مواجه می‌کند [۷]. برای غلبه بر این چالش‌ها، توسعه روش‌های نوین در طراحی ترکیب شیمیایی، کنترل دقیق پارامترهای جوشکاری و اصلاح فرآیندهای سطحی امری ضروری است تا بهره‌برداری صنعتی گسترده از فولادهای نسل سوم میسر گردد.

### ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی‌های انجام‌شده و مرور جامع تحقیقات اخیر در زمینه فولادهای نسل سوم، می‌توان چنین جمع‌بندی کرد که این دسته از فولادها به‌واسطه ترکیب منحصربه‌فردی از استحکام، شکل‌پذیری و قابلیت‌های فرآیندی، از پتانسیل بالایی برای جایگزینی بسیاری از فرآیندهای پرهزینه سنتی برخوردار هستند و امکان توسعه کاربردهایی فراتر از صنعت خودروسازی را فراهم می‌سازند [۷]. در ادامه نتایج کلیدی به‌دست‌آمده در این مطالعه جهت تبیین دقیق‌تر قابلیت‌ها و چالش‌های این فولادها ارائه می‌گردد. با وجود چالش‌های فنی، فولادهای نسل سوم به‌واسطه خواص مکانیکی ممتاز، قابلیت‌های فرآیندی بهبود یافته و مزایای اقتصادی، با استقبال فزاینده‌ای در صنایع مختلف مواجه شده‌اند. در صنعت خودرو که اصلی‌ترین نیروی محرک توسعه این فولادها محسوب می‌شود، استفاده از گریدهایی نظیر<sup>۳</sup> TBF/CFB، Q&P<sup>۴</sup> و jetQ<sup>۵</sup> در تولید قطعات ایمنی بدنه با هندسه پیچیده و ضخامت کمتر، منجر به کاهش وزن، حفظ استحکام و ارتقاء ایمنی شده است. افزون بر این فولادهای نسل سوم به‌ویژه گریدهای Q&P با قابلیت شکل‌دهی سرد در استحکام‌های بالا، پتانسیل جایگزینی فرآیندهای پرهزینه‌ای نظیر پرس گرم را دارند که می‌تواند منجر به صرفه‌جویی قابل توجه انرژی و کاهش هزینه‌های تولید گردد [۷، ۱۸]. فراتر از صنعت خودرو، این فولادها در حوزه‌هایی همچون ساخت مخازن ذخیره‌سازی گاز طبیعی مایع<sup>۶</sup> و دیگر کاربردهای برودتی، به‌دلیل چقرمگی بالا در دماهای پایین، به‌عنوان جایگزین اقتصادی برای فولادهای گران‌قیمت پایه نیکل مطرح شده‌اند [۱۹]. همچنین برخی گریدهای خاص با آلیاژهای آلومینیوم و بور، در محیط‌های دریایی و شرایط سایش بالا، مقاومت به خوردگی سایشی برتری نسبت به فولادهای زنگ‌نزن مرسوم از خود نشان داده‌اند [۴]. در صنایع ماشین‌سازی، کشاورزی، ریل و حمل‌ونقل ریلی، تجهیزات معدنی و ابزارآلات صنعتی نیز به‌واسطه ترکیب منحصربه‌فردی از استحکام، چقرمگی و قابلیت جوش‌پذیری کاربردهای

<sup>1</sup> Liquid Metal Embrittlement - LME

<sup>2</sup> Heat-Affected Zone - HAZ

<sup>3</sup> TBF - TRIP-Assisted Bainitic Ferrite and CFB - Carbide-Free Bainite

<sup>4</sup> Quench and partitioning

<sup>5</sup> jetQ<sup>®</sup> is a brand of advanced high-strength steel developed by [thyssenkrupp Steel](#) and [JFE Steel](#).

<sup>6</sup> LNG- Liquefied Natural Gas



روبه‌گسترشی برای این فولادها معرفی شده است [۱۹]. این تنوع در حوزه‌های مصرف نشان‌دهنده ظرفیت بالای فولادهای نسل سوم برای عبور از مرزهای سنتی کاربرد و ایفای نقش استراتژیک در طیف گسترده‌ای از صنایع پیشرفته است. فولادهای پیشرفته با استحکام بالای نسل سوم، تنها یک بهبود تدریجی نسبت به نسل‌های پیشین فولادهای AHSS محسوب نمی‌شوند بلکه نمایانگر یک تحول بنیادین در مهندسی متالورژی مدرن هستند. این فولادها حاصل تلفیق نوآوری‌های ترکیبی، فرآیندی و مفهومی هستند و به‌عنوان یک "سیستم متالورژیکی پیشرفته" تعریف می‌شوند که قابلیت مهندسی دقیق ریزساختار برای تحقق خواص مکانیکی هدفمند را فراهم می‌آورد.

با توجه به بررسی‌های انجام شده نتایج زیر حاصل شد:

- فولادهای نسل سوم نشان‌دهنده جهشی نوین در طراحی ریزساختار برای دستیابی هم‌زمان به استحکام بالا و شکل‌پذیری مناسب هستند.
- در حوزه طراحی آلیاژ، تمرکز از افزودن صرف عناصر آلیاژی به سمت مهندسی ترکیب برای کنترل پایداری فاز آستنیت و بهره‌گیری از مکانیزم‌های استحاله‌ای نظیر TRIP و TWIP منتقل شده است.
- نوآوری در فرآیندهایی مانند کوئچ و تقسیم‌بندی (Q&P) و آنیلینگ با استحاله معکوس (ART) امکان دستیابی به ریزساختارهای چندفازی فوق‌العاده ریز را فراهم ساخته‌اند.
- درک پیشرفته از نقش آستنیت باقی‌مانده نه به عنوان یک فاز منفعل، بلکه به عنوان یک سیستم پویا با پایداری، توزیع و مورفولوژی قابل تنظیم، کلید اصلی کنترل عملکرد مکانیکی نهایی این فولادهاست.
- چارچوب طراحی «مثلث خواص-فرآیندپذیری-هزینه» نشان داد که فولادهای نسل سوم می‌توانند تعادل استراتژیکی بین این سه مؤلفه برقرار کنند.
- مشکلاتی مانند تردی فلز مذاب (LME)، ترک‌خوردگی تأخیری و جوش‌پذیری پایین هنوز در مسیر تجاری‌سازی وجود دارند.
- استفاده از مدل‌سازی ترمودینامیکی، متالورژی دیجیتال، هوش مصنوعی و روش‌های نوین شکل‌دهی برای بهینه‌سازی تولید و خواص ضروری است.
- فولادهای نسل سوم با فراهم ساختن ترکیب بی‌نظیری از استحکام، شکل‌پذیری و قابلیت تولید اقتصادی، جایگاه خود را به‌عنوان گزینه‌ای راهبردی در صنایع مختلف به‌ویژه خودروسازی، انرژی، حمل‌ونقل و سازه‌های ویژه تثبیت کرده‌اند. موفقیت صنعتی این مواد مستلزم کنترل یکپارچه و دقیق از طراحی آلیاژ تا تولید نهایی است. هرچند پیشرفت‌های قابل‌توجهی حاصل شده، چالش‌هایی همچون جوش‌پذیری، پوشش‌پذیری و پایداری کیفیت در تولید انبوه همچنان وجود دارند. آینده این حوزه وابسته به ترکیب تلاش‌های تحقیقاتی بنیادین، توسعه فناوری‌های تولید نوین، بهره‌گیری هوشمندانه از ابزارهای دیجیتال و مدل‌سازی است تا مسیر تجاری‌سازی کامل این کلاس از فولادها در مقیاس جهانی و ملی هموار گردد.
- نوآوری این مقاله در تلفیق تحلیلی جامع از خانواده‌های اصلی فولادهای نسل سوم با تمرکز ویژه بر نقش عملکردی آستنیت باقی‌مانده، معرفی فرآیندهای نوین عملیات حرارتی و همچنین بررسی هم‌زمان چالش‌های صنعتی و راهکارهای مهندسی قابل اجرا است. برخلاف بسیاری از مطالعات پیشین که تنها به توصیف ریزساختارها یا ویژگی‌های مکانیکی محدود می‌شوند، این پژوهش با رویکردی سیستمی به تبیین رابطه ساختار-فرآیند-ویژگی پرداخته و از منظر صنعتی،

افق‌های تازه‌ای برای جایگزینی اقتصادی فرآیندهای پرهزینه و توسعه کاربردهای فراتر از صنعت خودرو ترسیم کرده است. از این منظر، مقاله حاضر گامی مؤثر در جهت پیوند تحقیقات بنیادی و نیازهای واقعی صنعت فولاد کشور به‌شمار می‌رود.

در جدول زیر، مقایسه‌ای کلی از ویژگی‌ها، مکانیزم‌های تقویت، مزایا و محدودیت‌های فولادهای نسل اول، دوم و سوم ارائه شده است که جایگاه منحصربه‌فرد نسل سوم را به‌وضوح نشان می‌دهد:

جدول ۱- مقایسه کلی نسل‌های مختلف فولادهای استحکام بالای پیشرفته

چالش اصلی	هزینه نسبی آلیاژسازی	مکانیزم اصلی استحکام/شکل‌پذیری	ازدیاد طول کل (%)	استحکام کششی (MPa)	گریدهای نمونه (Example Grades)	نسل (Generation)
افت شدید شکل‌پذیری با افزایش استحکام	پایین	ریزساختار چندفازی (فریت-مارتنزیت)	10-30	500-1200	DP, CP, TRIP	نسل اول
هزینه بالا، مشکلات جوشکاری و پوشش‌دهی	بسیار بالا	ریزساختار کاملاً آستنیتی، دوقلوبی- شدن	> 50	800-1100	TWIP	نسل دوم
پیچیدگی کنترل فرآیند، چالش‌های جوشکاری و شکل‌دهی	متوسط	آستنیت باقی‌مانده پایدار شده، اثر TRIP	15-35	980-1500	Q&P, Med- Mn, TBF/CFB	نسل سوم

در مجموع، فولادهای نسل سوم نه تنها به‌عنوان یک بهبود تدریجی در خانواده AHSS، بلکه به‌عنوان یک سیستم متالورژیکی پیشرفته با قابلیت مهندسی دقیق ریزساختار برای تحقق خواص هدفمند شناخته می‌شوند. موفقیت صنعتی این مواد مستلزم کنترل یکپارچه از طراحی آلیاژ تا تولید نهایی و تلفیق دانش بنیادی با فناوری‌های نوین تولید است.

## ۴- مراجع

- [1] R.O. Santos, L.P. Moreira, M.C. Butuc, G. Vincze, A.B. "Pereira, Damage analysis of third-generation advanced high-strength steel based on the Gurson–Tvergaard–Needleman (GTN) model", *Metals (Basel)*. 2022, 12, 214.
- [2] S. Singh, T. Nanda, "A review: production of third generation advance high strength steels", *Int. J. Sci. Res.* 2014, 2, 388–392.
- [3] J. Noder, J.E. Gutierrez, A. Zhumagulov, J. Dykeman, H. Ezzat, C. Butcher, "A comparative evaluation of third-generation advanced high-strength steels for automotive forming and crash applications", *Materials (Basel)*. 2021, 14, 4970.
- [4] Z. Li, R. Wu, M. Li, S.-S. Zeng, Y. Wang, T. Xie, T. Wu, "The effect of quenching and partitioning (Q&P) heat treatment on the microstructure and mechanical properties of high boron steel", *Materials (Basel)*. 2021, 14, 1556.



- [5] R.F. Mknassi, T. Miklós, "Third generation of advanced high strength sheet steels for the automotive sector": A literature review, *Multidiszcip. Tudományok*. 2021, 11, 241–247.
- [6] J.G. Speer, F.C.R. Assunção, D.K. Matlock, D. V Edmonds, "The quenching and partitioning process: background and recent progress", *Mater. Res.* 2005, 8, 417–423.
- [7] M. Nabeel, M. Alba, A. Karasev, P.G. Jönsson, N. Dogan, "Characterization of inclusions in 3rd generation advanced high-strength steels", *Metall. Mater. Trans. B*. 2019, 50, 1674–1685.
- [8] Y. Ma, "Medium-manganese steels processed by austenite-reverted-transformation annealing for automotive applications", *Mater. Sci. Technol.* 2017, 33, 1713–1727.
- [9] T.D. Bigg, D.K. Matlock, J.G. Speer, D. Edmonds, "Dynamics of the quenching and partitioning (Q&P) process", *Solid State Phenom.* 2011, 172, 827–832.
- [10] J. Han, "A Critical Review on Medium-Mn Steels: Mechanical Properties Governed by Microstructural Morphology", *Steel Res. Int.* 2023, 94, 2200238.
- [11] R. Jacob, S.R. Sankaranarayanan, S.P.K. Babu, "Recent advancements in manganese steels–A review", *Mater. Today Proc.* 2020, 27, 2852–2858.
- [12] S. Yu, Y.G. Deng, "A Review of Recent Developments in Microstructures and Mechanical Properties of Medium Manganese Steels", *J. Mater. Eng. Perform.* 2025, 1–20.
- [13] B. Sun, A. Kwiatkowski da Silva, Y. Wu, Y. Ma, H. Chen, C. Scott, D. Ponge, D. Raabe, "Physical metallurgy of medium-Mn advanced high-strength steels", *Int. Mater. Rev.* 2023, 68, 786–824.
- [14] M.Y. Demeri, "Forming of advanced high-strength steels", in: *Metalwork. Sheet Form.*, ASM International, 2006, 530–538.
- [15] A.R.H. Midawi, M. Patel, M. Shojaee, K. Pearson, O. Sherepenko, H. Ghassemi-Armaki, E. Biro, "Effect of liquid metal embrittlement indent cracks on zinc coated 3rd generation AHSS mechanical performance", *Metals (Basel)*. 2023, 13, 491.
- [16] A. Hopf, M. Klug, K. Durmaz, K. Goth, S. Jüttner, "Introduction of a new test methodology for determining the delayed cracking susceptibility", *J. Manuf. Mater. Process.* 2023, 7, 26.
- [17] A.K. Perka, M. John, U.B. Kuruveri, P.L. Menezes, "Advanced high-strength steels for automotive applications: Arc and laser welding process, properties, and challenges", *Metals (Basel)*. 2022, 12, 1051.
- [18] X. He, Y. Qi, J. He, B.B. He, "High-performance room temperature quenching and partitioning (RT Q&P) steel fabricated through laser powder bed fusion", *J. Mater. Res. Technol.* 2024, 31, 287–297.
- [19] E. De Moor, "Advanced high-strength sheet steels for automotive applications", *High-Performance Ferr. Alloy*. 2020, 31, 113–151.

## بررسی تأثیر دانه بندی و اندازه ذرات کمک ذوب سیلیس بر عملیات کوره ذوب فلش

### مجمع مس سرچشمه

محمدرضا رجبی<sup>۱</sup>، محسن افروزه<sup>۲</sup>، رضا ترقی خواه<sup>۳</sup>، مجید ضیاءالدینی<sup>۴</sup>

۱- کارشناس فلش، امور ذوب، مجتمع مس سرچشمه، شرکت ملی صنایع مس ایران

۲- مدیر امور ذوب، مجتمع مس سرچشمه، شرکت ملی صنایع مس ایران

۳- رئیس عملیات امور ذوب، مجتمع مس سرچشمه، شرکت ملی صنایع مس ایران

۴- سرپرست عملیات فلش، امور ذوب، مجتمع مس سرچشمه، شرکت ملی صنایع مس ایران

rajabi.mrr95@gmail.com

### چکیده

در این پژوهش به بررسی اثر دانه بندی و اندازه ذرات کمک ذوب سیلیس در بهینه سازی عملکرد کوره ذوب فلش مجتمع مس سرچشمه پرداخته شده است. با تحلیل داده‌های عملیاتی و نتایج حاصل از آزمون‌های ساختاری و شیمیایی، مشخص شد که توزیع مناسب اندازه ذرات سیلیس با بیشترین فراوانی در محدوده ۰/۱ تا ۰/۵ میلی‌متر موجب افزایش واکنش‌پذیری، پایداری حرارتی و کاهش تشکیل فازهای نامطلوب در سرباره می‌شود. شرط ذکر شده منجر به کاهش نسبت  $FeO/SiO_2$  به مقدار ۱/۳ الی ۱/۴ که نسبت بهینه جهت کنترل اتلاف مس در فرآیند ذوب می‌باشد؛ گردیده است. همچنین استفاده از سیلیس با دانه بندی نامناسب موجب افت دمای کاری کوره، افزایش غنی سازی اکسیژن در هوای فرآیندی، تشدید واکنش‌های ثانویه نامطلوب و رشد بیلدآپ دهانه uptake می‌شود. در نتیجه کنترل دقیق دانه‌بندی سیلیس مصرفی نقش کلیدی در ارتقاء راندمان عملیاتی و کاهش هزینه‌های فرآیندی در واحد ذوب فلش دارد.

کلمات کلیدی: ذوب، مس، فلش، سیلیس

### ۱- مقدمه

یکی از روش‌های مهم ذوب مس، ذوب فلش است. مزیت اصلی روش نامبرده بدین علت است که به منظور واکنش کنسانتره خشک شامل Cu-Fe-S با اکسیژن طراحی شده است و واکنش‌های اکسیداسیون گرمازا انجام شده در کوره ذوب فلش انرژی لازم را جهت دستیابی به محصولات ذوب فراهم می‌کنند. این فرآیند شامل ترکیب هوای غنی از اکسیژن با مخلوط کنسانتره خشک شده، کمک ذوب سیلیس و غبار برگشتی در کوره با دمایی نزدیک به ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد رخ می‌دهد. هدف از افزودن سیلیس ( $SiO_2$ ) در این فرآیند تولید سرباره مذاب جهت واکنش با اجزای باطله (gangue) کنسانتره است [۱]. سرباره نقش مهمی در فرآیند ذوب برای دستیابی به راندمان عملیاتی بیشینه دارد؛ بنابراین، ملاحظات برای کاهش اتلاف مس در فرآیندهای ذوب توسط محققان متعددی به شرح ذیل ارائه شده است:

- در حین عملیات در دمای مات، سرباره باید کاملاً مایع باشد.
- سرباره باید به راحتی در لاندن جریان یابد و قابلیت خروج از کوره را داشته باشد.
- مقدار فلز (مس) به صورت محلول یا معلق در سرباره باید حداقل باشد.
- سرباره‌ها باید به حذف عناصر جزئی ناخواسته کمک کنند [۲-۵].

همچنین اعتقاد بر این است که واکنش سرباره، تا حدی در سطح ذرات سیلیس رخ می‌دهد. کیفیت کمک ذوب سیلیس با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد، اما باید به مقادیر حداقل و حداکثر اندازه ذرات توجه ویژه داشت [۶].

از آنجایی که همواره بهبود مستمر فرآیند استخراج در شرکت ملی صنایع مس ایران جهت توسعه تولید امری ضروری است و یکی از مشکلاتی که در کارخانه ذوب مجتمع مس سرچشمه وجود دارد، تلفات فلز مس در سرباره کوره‌های فلش و کنورتر

می‌باشد؛ لذا انتخاب مواد مصرفی مناسب و بهینه سازی پارامترهای فرآیندی در راستای نیل به این هدف از اهمیت بالایی برخوردار است.

## ۲- روش پژوهش

در پژوهش حاضر تأثیر دانه بندی و اندازه ذرات کمک ذوب سیلیس ( $\text{SiO}_2$ ) بر میزان مس سرباره، پارامترهای فرآیندی و عملیات کوره ذوب فلش مجتمع مس سرچشمه مورد بحث و بررسی قرار داده شد. در فرآیند کوره ذوب فلش، تمامی پارامترهای فرآیندی به وسیله نرم افزار Outotec Advisor بر اساس داده‌های ورودی مانند: نرخ شارژ کنسانتره و غبار به کوره، عیار کنسانتره، تارگت عیار مات، تارگت سیلیس سرباره و ... بر حسب محاسبات موازنه جرم و انرژی محاسبه و تعیین می‌شود. لذا مطابق با پارامتر Slag Production (نرخ سرباره تولیدی) که توسط نرم افزار ذکر شده محاسبه می‌شود و همچنین کنترل ارتفاع مذاب کوره، عملیات سرباره‌گیری در فواصل زمانی مشخص انجام می‌گردد. جهت بررسی آنالیز فازی سیلیس مصرفی، آزمون XRD انجام شد. و از کلیه سرباره‌های خروجی توسط واحد کنترل کیفی جهت انجام آنالیز عنصری XRF، نمونه‌گیری می‌شود و نتایج به اتاق کنترل فلش اعلام می‌گردد. همچنین به منظور تعیین دانه‌بندی سیلیس از آنالیز سرندی استفاده شد.

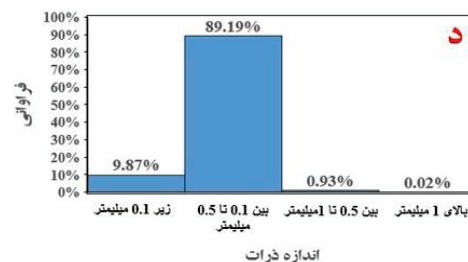
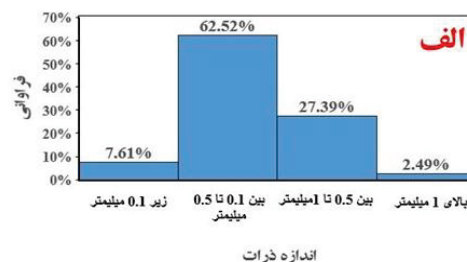
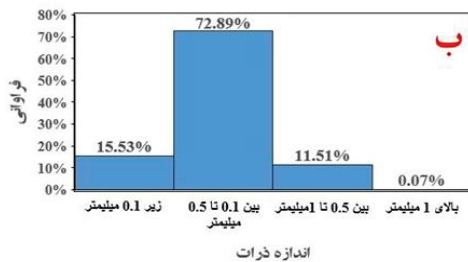
## ۳- نتایج، بحث و نتیجه گیری

با استفاده از آنالیز XRD، ترکیبات تشکیل دهنده سیلیس به صورت نیمه کمی مشخص و شناسایی گردید. نتایج بدست آمده (جدول ۱) نشان می‌دهد فاز عمده تشکیل دهنده سیلیس مورد استفاده کوارتز می‌باشد.

جدول ۱- نتایج آزمون XRD

فازهای تشکیل دهنده	درصد نیمه کمی
کوارتز	۹۵/۹
دولومیت	۲/۸
موسکویت	۱/۳

نتایج توزیع اندازه ذرات و دانه‌بندی سیلیس مطابق شکل ۱ اعلام گردید.



شکل ۱- توزیع اندازه ذرات و دانه بندی سیلیس مورد استفاده

با توجه به نمودارهای «الف» تا «د» دانه بندی و ابعاد سیلیس ریزتر شده و فراوانی ذرات با اندازه ۰/۱ تا ۰/۵ میلی‌متر که محدوده ابعادی ایده‌آل برای ذرات کمک ذوب سیلیس است، از ۶۲/۵۲٪ به ۸۹/۱۹٪ افزایش یافته است. آنالیز سرباره متناسب با سیلیس شارژ شده نمونه‌های «الف» تا «د» در جدول ۲ به شرح ذیل می‌باشد.

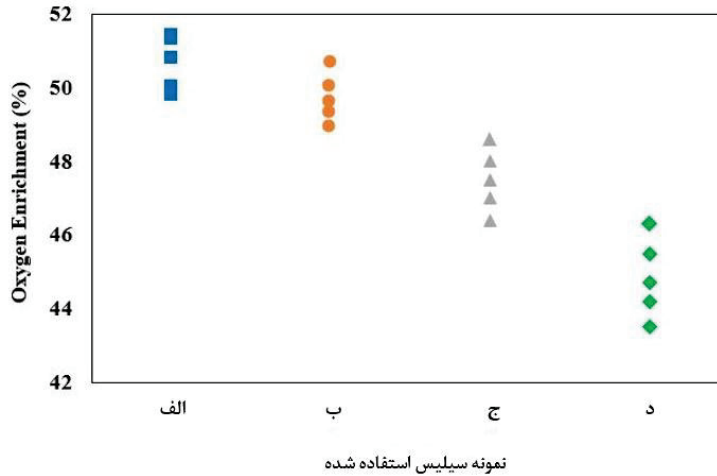
جدول ۲- آنالیز و دمای سرباره متناسب با دانه‌بندی سیلیس

دمای سرباره (°C)	آنالیز سرباره				نمونه سیلیس مورد استفاده
	FeO/SiO <sub>2</sub>	% SiO <sub>2</sub>	% FeO	% Cu	
۱۲۷۵	۱/۶	۲۶/۲۲	۴۱/۶۴	۵/۰۸	الف
۱۲۷۰	۱/۶	۲۵/۸۴	۴۱/۵۸	۵/۰۱	
۱۲۷۵	۱/۶	۲۶/۰۷	۴۱/۴۲	۵/۰۶	
۱۲۸۲	۱/۶	۲۶/۲۷	۴۱/۴۹	۵/۰۳	ب
۱۲۸۰	۱/۵	۲۹/۰۸	۴۲/۸۹	۲/۴۶	
۱۲۸۰	۱/۶	۲۸/۰۸	۴۴/۹۳	۴/۱۱	
۱۲۸۵	۱/۵	۲۸/۴۸	۴۳/۸۱	۲/۹۸	ج
۱۲۹۰	۱/۵	۲۸/۳۶	۴۳/۸۶	۳/۰۲	
۱۲۹۰	۱/۳	۳۱/۰۷	۴۱/۵۳	۲/۱۳	
۱۳۰۰	۱/۴	۳۱/۵۲	۴۴/۲۳	۰/۹۲	د
۱۲۹۵	۱/۴	۳۲/۴۴	۴۴/۲۵	۰/۷۸	
۱۲۹۸	۱/۳	۳۳/۲۳	۴۴/۶۲	۰/۷۹	

با توجه به نتایج آنالیز XRF نمونه‌های سرباره مشاهده می‌شود با درشت شدن اندازه ذرات و دانه بندی کمک ذوب سیلیس انحلال و اتلاف مس در سرباره افزایش، درصد سیلیس سرباره کاهش و نسبت FeO/SiO<sub>2</sub> افزایش یافته است. در نتیجه نمونه سیلیس استفاده شده مورد «د» دارای مناسب‌ترین اندازه به عنوان ماده کمک ذوب در فرآیند ذوب فلش است. دو نوع انحلال شیمیایی ممکن است بر اتلاف مس تأثیر بگذارد: انحلال اکسیدی و انحلال سولفیدی مس. در نتیجه، حلالیت مس را می‌توان به عنوان فعالیت CuO<sub>0.5</sub> برای سرباره‌های فایالیت بدون گوگرد نشان داد. هنگامی که فشار جزئی اکسیژن و دمای کوره افزایش می‌یابد، حلالیت مس اکسیدی در سرباره‌های آهن- سیلیکات افزایش می‌یابد [۲]. بر اساس خواص ترمودینامیکی مات و سرباره و پیوند Cu-S انحلال مس سولفیدی در سرباره رخ می‌دهد. به گونه‌ای که انحلال مس سولفیدی به عنوان تابعی از درصد گوگرد و درصد مس در مات تعیین می‌شود. توجه به این نکته ضروری است که انحلال مس سولفیدی باید با عبارات کمتر از ۶۰٪ مس در نظر گرفته شود. در نتیجه سازوکار غالب در اینجا انحلال سولفیدی است زیرا تارگت عیار مات ۵۰٪ مس می‌باشد. با این حال، انحلال مس اکسیدی تأثیر زیادی بر عیارهای بالاتر دارد این بدان معناست که مکانیزم غالب در فرآیند تبدیل مس در کنورترها، با عیارهای بیش از ۶۰٪، تحت تأثیر انحلال مس اکسیدی قرار خواهد گرفت [۷].

مطابق با جدول ۲، با افزایش اندازه ذرات سیلیس دمای سرباره و دمای کاری کوره افت چشمگیری یافته است. بدین صورت که با افزایش اندازه، سطح مؤثر ذرات سیلیس کاهش یافته که در نتیجه باعث کاهش واکنش‌پذیری و انتقال حرارت گردیده است. و از آنجایی که سیلیس ماده‌ای با دمای ذوب بالا (حدود ۱۷۰۰ °C) است با افزایش اندازه ذرات آن واکنش تشکیل فایالیت به طور کامل و صحیح انجام نمی‌پذیرد (واکنش (۱)) و تنها باعث اتلاف حرارت و کاهش دمای منطقه واکنش (Reaction Shaft) کوره و در نهایت منجر به افت دمای کاری کوره می‌گردد به نحوی که می‌تواند باعث بروز مشکلات عملیاتی دیگری همچون رشد

بیلدآپ<sup>۱</sup> دهانه uptake شود [۸]. در نتیجه به منظور جبران دمای مورد نیاز و حرارت از دست رفته، بالابردن درصد غنی سازی اکسیژن (oxygen enrichment) در هوای فرآیندی کوره امری ضروری است (شکل ۲).



شکل ۲- میزان غنی سازی اکسیژن در هوای فرآیندی برحسب دانه بندی سیلیس

از طرف دیگر در درصدهای غنی سازی بالای اکسیژن، واکنش (۲) تشدید شده و  $Cu_2O$  بیشتری تولید می‌شود که به سرباره می‌رود.



علاوه بر این، اکتیویته FeO در سرباره به دلیل بالا بودن پارامتر Oxygen Enrichment افزایش می‌یابد، بنابراین واکنش (۳) رخ می‌دهد.

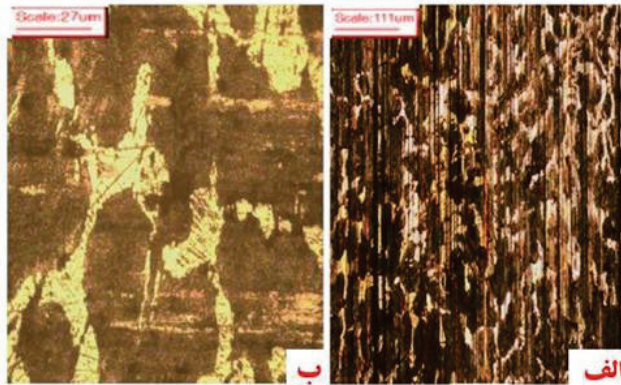


محصولات واکنش‌های (۲) و (۳) برای عملیات ذوب نامطلوب هستند زیرا  $Cu_2O$  محتوای مس را در سرباره افزایش می‌دهد و مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) به عنوان جامد، ویسکوزیته سرباره را افزایش می‌دهد [۶ و ۱]. همچنین به دلیل بالاتر بودن چگالی مگنتیت نسبت به سرباره و مس مات امکان ته‌نشینی و رسوب و جدایش ذرات مگنتیت به سمت کف ستلر افزایش پیدا کرده و به حجم بیلدآپ کف کوره می‌افزاید که در نهایت منجر به کاهش فضای مفید ستلر می‌گردد و به منظور جلوگیری از رشد بیلدآپ ذکر شده عموماً از طریق مجرای تعبیه شده در سقف کوره به داخل ستلر (settler) کوره شمش‌های چدنی که ترکیب شیمیایی و تصاویر میکروسکوپی آن به ترتیب در جدول ۳ و شکل ۳ آورده شده است؛ شارژ می‌گردد تا با انجام واکنش احیای مگنتیت (واکنش (۴)) از افزایش حجم بیلدآپ مگنتیتی جلوگیری بعمل آید.

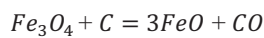
جدول ۳- ترکیب شیمیایی چدن شارژ شده به کوره فلش

عنصر	C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Al
مقدار (%wt)	۳/۴۷۱	۰/۴۴۵	۰/۰۸۲	۰/۲۲۱	۰/۰۹۳	۰/۰۱۳	<۰/۰۰۱	۰/۰۳۶	۰/۰۱۶	۰/۰۱۵	۰/۰۰۵

<sup>۱</sup> توده مواد متراکم (Buildup)



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی نمونه چدن خاکستری شارژ شده به کوره فلش در بزرگنمایی (الف) ۵۰ و (ب) ۲۰۰ برابر



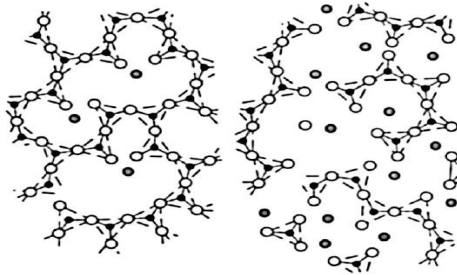
واکنش (۴)

با اینکه محصول واکنش احیای مگنتیت گاز CO است، اما فشار جزئی آن بالا بوده و به راحتی می‌تواند بر فشار استاتیک مذاب غلبه کرده و از کوره خارج گردد [۹].

بنابراین، وجود کمک ذوب سیلیس با اندازه و دانه بندی مناسب باعث کاهش اکتیویته FeO شده و با انجام واکنش (۱) از رخداد مشکلات ذکر شده جلوگیری به عمل می‌آورد. در صورتی که سیلیس شارژ شده به کوره دارای اندازه و دانه بندی مناسب نباشد همان گونه که در بالا بدان پرداخته شد نه تنها در واکنش تشکیل فایالیت شرکت نکرده بلکه باعث اتلاف دمای کاری کوره شده که به منظور جبران حرارت از دست رفته درصد غنی سازی اکسیژن در هوای فرآیندی به مقادیر بالاتر از ۵۰٪ افزایش یافته (شکل ۲) و درنهایت منجر به تکرار واکنش (۳) می‌شود.

با توجه به نتایج آنالیز ترکیب شیمیایی سرباره‌ها (جدول ۲) مشاهده می‌شود در صورتیکه نسبت FeO/SiO<sub>2</sub> در محدوده ۱/۳ الی ۱/۴ قرار داشته باشد کمترین میزان اتلاف مس در سرباره ایجاد می‌شود و این مقدار زمانی حاصل می‌گردد که سیلیس مورد استفاده دارای دانه بندی و اندازه مناسب باشد. همچنین نتایج حاصل از تحقیقات کرنجو<sup>۱</sup> و همکاران [۱۰] و وانگ<sup>۲</sup> و همکاران [۱۱] تأیید کننده صحت این مطلب است.

از دیدگاه دیگر کاهش نسبت FeO/SiO<sub>2</sub> یا افزودن بیش از اندازه کمک ذوب سیلیس می‌تواند ویسکوزیته سرباره مذاب را به علت پلیمریزه شدن سیلیس افزایش دهد و پلی‌یون‌های بلندی مانند شماتیک شکل ۴ را تشکیل می‌دهد. این پلی‌یون‌ها باعث بالارفتن ویسکوزیته شده و قطرات مذاب مات را به دام انداخته و باعث جذب آن‌ها گردیده و درنهایت باعث بالارفتن تلفات مس در سرباره می‌شوند [۱]. همچنین عملیات سرباره‌گیری و خروج سرباره از کوره را نیز با چالش‌های متعدد مواجه می‌سازد.



شکل ۴- ساختار پلی‌یون‌های تشکیل شده در سرباره سیلیسی [۱]

<sup>1</sup> Cornejo

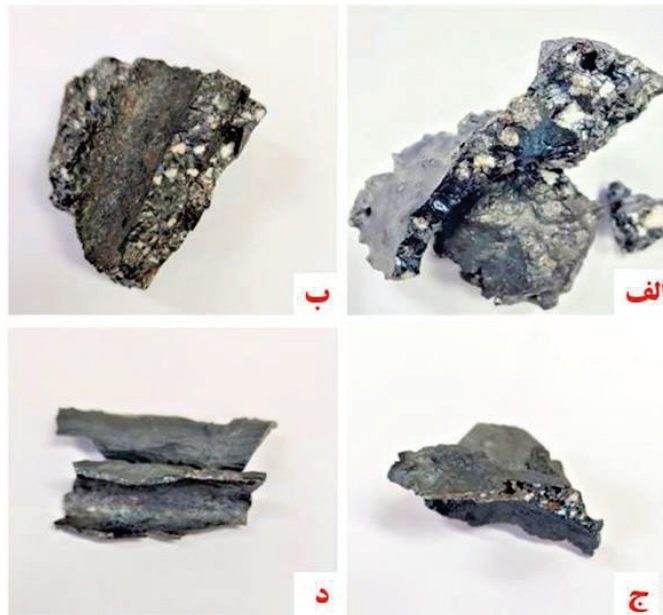
<sup>2</sup> Wang

همان گونه که ذکر گردید با درشت شدن اندازه ذرات سیلیس، واکنش پذیری سیلیس شارژ شده به کوره کاهش یافته و ضخامت ویسکوزیته لایه سرپاره افزایش می‌یابد. که صحت این موضوع به هنگام اندازه‌گیری ارتفاع مذاب کوره بر روی میله اندازه‌گیری ارتفاع مذاب کاملاً مشهود می‌باشد (شکل ۵).



شکل ۵- میله اندازه‌گیری ارتفاع مذاب کوره ذوب فلش

در شکل ۶ تصاویر نمونه‌های سرپاره که از روی میله اندازه‌گیری ارتفاع مذاب جدا شده است مشاهده می‌شود. با توجه به تصاویر زیر، با افزایش اندازه ذرات سیلیس استفاده شده لایه سرپاره ضخیم تر و دارای ویسکوزیته بالاتر است (سیلیس استفاده شده موارد الف و ب). و چنانچه فراوانی اندازه ذرات سیلیس استفاده شده در محدوده ۰/۱ الی ۰/۵ میلی‌متر که مناسب‌ترین اندازه برای کمک ذوب سیلیس است، بیشتر باشد ضخامت و ویسکوزیته سرپاره ایجاد شده کمتر و دارای مشخصات مناسب‌تر (با توجه به جدول ۲) برای عملیات کوره ذوب فلش است (موارد ج و د).



شکل ۶- نمونه‌های سرپاره متناسب با اندازه بندی مختلف ذرات سیلیس



پژوهش حاضر با تمرکز بر تأثیر دانه‌بندی و اندازه ذرات کمک ذوب سیلیس ( $\text{SiO}_2$ ) بر عملکرد کوره ذوب فلش نشان داد که کنترل دقیق پارامترهای فیزیکی و شیمیایی سیلیس نقش تعیین‌کننده‌ای در بهینه‌سازی فرآیند ذوب و کاهش تلفات مس دارد. بر اساس نتایج آزمون‌های XRD، XRF و آنالیز سردی اندازه ذرات، استفاده از نمونه سیلیس با بالاترین فراوانی (تقریباً ۹۰ درصد) در محدوده ابعادی ۰/۱ تا ۰/۵ میلی‌متر موجب افزایش واکنش‌پذیری، تشکیل مؤثر فایالیت، حفظ دمای کوره و کاهش نیاز به افزایش غنی‌سازی اکسیژن در هوای فرآیندی می‌شود. در مقابل سیلیس با دانه بندی درشت‌تر باعث افت دمای سرباره، افزایش ویسکوزیته، تشدید رخداد واکنش‌های نامطلوب مانند تشکیل مگنتیت جامد، افزایش تلفات مس در سرباره، افزایش رشد بیلدآپ دهانه uptake و درنهایت کاهش راندمان عملیاتی می‌گردد. همچنین نسبت بهینه  $\text{FeO/SiO}_2$  در محدوده ۱/۳ الی ۱/۴ و میزان سیلیس سرباره ۳۱ الی ۳۳ درصد به عنوان شاخص مناسب دیگری برای حداقل سازی اتلاف مس در سرباره معرفی می‌شود. یافته‌های فوق می‌تواند به عنوان مبنایی جهت اصلاح فرآیند و ارتقاء بهره‌وری در واحد ذوب فلش مجتمع مس سرچشمه مورد استفاده قرار گیرد.

#### ۴- مراجع

- Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C., & Davenport, W. G. "Extractive Metallurgy of Copper", Fifth Edition, Oxford: Elsevier, 2011.
- Mackey, P. J. "The physical chemistry of copper smelting slags - a review", The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science Quarterly, 21, 221-260, 1982.
- Bodnar, L., Cempa, S., Tomasel, K., & Bobok, L., "Survey of physical properties of slags systems in copper metallurgy", Paper presented at the Advances in Extractive Metallurgy, 1977.
- Chen, M., Cui, Z., Zhao, B., "Slag Chemistry of Bottom Blown Copper Smelting Furnace at Dongying Fangyuan", 6th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, 257-264, 2015.
- Cardona, N., Coursol, P., Mackey, P. J., Parra, R., "Physical chemistry of copper smelting slags and copper losses at the Paipote smelter Part 1 – Thermodynamic modelling", The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science, 50(4), 318-329, 2011.
- Schonewille, R. H., O'Connell, G. J., Toguri, J. M., "A quantitative method for silica flux evaluation", Metallurgical and Materials Transactions B, 24, 63-73, 1993.
- Sridhar, R., Toguri, J. M., Simeonov, S., "Copper losses and thermodynamic considerations in copper smelting", Metallurgical and Materials Transactions B, 28, 191-200, 1993.
- محمد رضا رجیبی، محسن افروزه، رضا ترقی خواه، مجید ضیاءالدینی، «بررسی تأثیر عیار کنسانتره مس دره‌زار بر پارامترهای فرآیندی کوره ذوب فلش مجتمع مس سرچشمه»، نهمین کنفرانس بین‌المللی توسعه فناوری مهندسی مواد، معدن و زمین‌شناسی، تهران، شهریورماه ۱۴۰۴.
- Song, W., Guozhi, L.v., Tingan, Z., "Pyrometallurgical copper smelting scheme of chalcocite: thermodynamic theoretical analysis and experimental verification of direct-to-blister smelting method using chalcocite mixed with pyrite", International Journal of Science & Technology, Scientia Iranica, 32,7, 2025.
- Cornejo, K., Chen, M., Zhao, B., "Control of copper loss in flash smelting slags", Materials Engineering From Ideas to Practice: An EPD Symposium in Honor of Jiann-Yang Hwang Conference paper, 71-79, 2021.
- Wang, Q.m., Wang, S., Tian, M., Tang, D., "Relationship between copper content of slag and matte in the SKS copper smelting process", International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 26(3), 301-308, 2019.

## تاب‌آوری زنجیره تأمین و فرصت‌های بومی‌سازی در بازار بایومواد ایران: تحلیل فنی - اقتصادی رزین‌های دندانی و جایگزین‌های استخوان در شرایط تحریم

بهاره برادران سیرجانی<sup>۱</sup>، امیرحسین قدمیاری<sup>۲</sup>، ابراهیم ظهور وحید کریمی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی گروه مهندسی پزشکی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی گروه مهندسی متالورژی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی متالورژی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

[bahareh.baradaran@iau.ir](mailto:bahareh.baradaran@iau.ir)

### چکیده

تحریم‌های اقتصادی و محدودیت‌های مالی، زنجیره تأمین پزشکی (PSC) در کشورهای در حال توسعه را با چالش‌های بی‌سابقه‌ای مواجه کرده است. این پژوهش با رویکردی تکنو-اقتصادی به بررسی دوگانه «شکاف بازار» ناشی از تحریم و «موانع فنی» در بومی‌سازی مواد دندانپزشکی (رزین‌های کامپوزیتی) و ارتوپدی (جایگزین‌های استخوان) می‌پردازد. روش پژوهش شامل مرور سیستماتیک متون فنی و سیاستی (۲۰۲۳-۲۰۲۵) و تحلیل داده‌های آزمایشگاهی مقایسه‌ای است. یافته‌ها نشان می‌دهند که اگرچه استراتژی‌های «اقتصاد مقاومتی» تا حدودی تاب‌آوری لجستیکی را بهبود بخشیده‌اند، اما در بخش فنی، تولیدکنندگان داخلی با چالش‌های استانداردسازی مواجه‌اند. در رزین‌های دندانی، علی‌رغم دستیابی به استحکام خمشی هم‌تراز با نمونه‌های خارجی، در شاخص‌های «عمق پخت» و «رادایوآپاسیتی» اختلاف معناداری وجود دارد. همچنین در حوزه جایگزین‌های استخوان، عدم ثبات کیفیت در تولید انبوه مانع اصلی است. بومی‌سازی موفق نیازمند گذار از مهندسی معکوس صرف به سمت انطباق دقیق با استانداردهای ISO 13175 و ISO 4049 است.

کلمات کلیدی: تاب‌آوری زنجیره تأمین، بومی‌سازی بایومواد، رزین‌های کامپوزیتی دندانی، جایگزین‌های استخوان مصنوع

### ۱- مقدمه

در آستانه سال ۲۰۲۶، پارادایم حاکم بر مهندسی پزشکی و علوم مواد در بازارهای در حال ظهور، تقابلی پیچیده میان «انزوای ژئوپلیتیک» و «ضرورت نوآوری» است. اعمال تحریم‌های هوشمند و محدودیت‌های تراکنش‌های بانکی، دسترسی به فناوری‌های پیشرفته سلامت را مختل کرده و مفهوم امنیت ملی را با تاب‌آوری زنجیره تأمین (Supply Chain Resilience) گره زده است<sup>۱</sup>.

صنعت بایومواد ایران به عنوان یک مطالعه موردی استراتژیک، با دو چالش همزمان روبروست: از یک سو، «بحران واردات» که منجر به کمبود مواد مصرفی حیاتی و افزایش هزینه‌ها شده است، و از سوی دیگر، «فشار بومی‌سازی» که صنایع داخلی را به سمت تولید جایگزین سوق می‌دهد. با این حال، شواهد نشان می‌دهد که جایگزینی واردات صرفاً با مهندسی معکوس فرمولاسیون امکان‌پذیر نیست و موانع فنی میکروسکوپی مانند انقباض پلیمریزاسیون در کامپوزیت‌ها و خلوص فازی در گرافت‌های استخوانی—همچنان به عنوان سد راه تجاری‌سازی موفق عمل می‌کنند<sup>۲</sup>.

بررسی متون علمی اخیر نشان می‌دهد که زنجیره تأمین پزشکی در کشورهای تحت تحریم، به آزمایشگاهی زنده برای مطالعه تاب‌آوری تبدیل شده است. با این حال، ادبیات موجود اغلب یا صرفاً بر جنبه‌های مدیریتی تحریم تمرکز کرده‌اند یا صرفاً بر جنبه‌های آزمایشگاهی مواد. این مقاله تلاش می‌کند با ایجاد پلی میان این دو حوزه، تحلیلی دقیق از داده‌های فنی و اقتصادی سال‌های اخیر (۱۴۰۳-۱۴۰۱) ارائه دهد تا مشخص شود چرا با وجود قیمت پایین‌تر محصولات داخلی، سهم بازار همچنان در اختیار برندهای خارجی است.

## ۲- روش پژوهش

این مطالعه از یک رویکرد ترکیبی شامل تحلیل محتوای کیفی متون سیاستی و تحلیل کمی داده‌های فنی ثانویه استفاده کرده است.

### ۲.۱. استراتژی جستجو و انتخاب منابع

پایگاه‌های داده معتبر شامل PubMed، Scopus و Web of Science با تمرکز انحصاری بر بازه زمانی ۲۰۲۳ تا ۲۰۲۵ مورد بررسی قرار گرفتند. کلیدواژه‌های جستجو شامل ترکیبی از "Medical Supply Chain"، "Bone"، "Dental Composite Polymerization Shrinkage"، "Sanctions Impact"، "Resilience" و "Graft Synthesis Challenges" بود.

### ۲.۲. معیارهای ورود و جمع‌آوری داده‌ها

- بخش سیاست‌گذاری: مقالاتی که به طور خاص تأثیر تحریم‌های مالی بر دسترسی به دارو و تجهیزات پزشکی در ایران و کشورهای مشابه را بررسی کرده بودند.<sup>۱</sup>
- بخش فنی: مطالعات تجربی که خواص فیزیکی و مکانیکی (استحکام خمشی، عمق پخت، انقباض) کامپوزیت‌های دندان‌تجاری (به ویژه مقایسه برندهای ایرانی و خارجی) و روش‌های سنتز جایگزین‌های استخوان را گزارش کرده بودند.<sup>۵</sup>

استانداردسازی: داده‌ها با الزامات استانداردهای ISO 4049 (برای رزین‌های پلیمری) و ISO 13175 (برای فسفات کلسیم) تطبیق داده شدند.

## ۳- نتایج، بحث و نتیجه‌گیری

### ۳.۱. آاناتومی شکاف بازار: تأثیر تحریم‌ها بر زنجیره تأمین (۱۴۰۳-۱۴۰۱)

تحلیل‌ها نشان می‌دهد که مفهوم «شکاف بازار» در این پژوهش فراتر از عدم تعادل عرضه و تقاضا است و به حفره‌های ساختاری ناشی از جنگ‌های اقتصادی اشاره دارد.

#### الف) پارادوکس تحریم: معافیت حقوقی در برابر انسداد مالی

اگرچه اقلام دارویی و پزشکی به طور رسمی از تحریم‌ها معاف هستند، اما محدودیت‌های بانکی یک «قرنطینه دوفاکتور» ایجاد کرده‌اند. قطع دسترسی به سیستم SWIFT و دشواری در انتقال ارز، عملاً امکان پرداخت وجه برای واردات قانونی را غیرممکن ساخته است.<sup>۱</sup> گزارش‌های اخیر حاکی از آن است که این انسداد مالی منجر به تورم قیمتی شدید (تا ۵۰ درصد) و کمبود حدود ۷۳ قلم داروی حیاتی شده است که ۴۸ درصد آن‌ها در فهرست داروهای ضروری سازمان بهداشت جهانی (WHO) قرار دارند.<sup>۱</sup>

### ب) استراتژی‌های تاب‌آوری و اقتصاد مقاومتی

برای مقابله با این تهدیدات، استراتژی‌های تاب‌آوری متعددی در سطح کلان شناسایی و مدل‌سازی شده است:

۱. سرمایه‌گذاری استراتژیک در تأمین‌کنندگان: خرید سهام شرکت‌های خارجی برای نفوذ در تصمیم‌گیری‌های آن‌ها در زمان بحران<sup>۹</sup>.
۲. توسعه سرمایه انسانی: توانمندسازی مدیران برای طراحی روش‌های پرداخت نوین و دور زدن موانع مالی<sup>۹</sup>.
۳. شبکه‌های موازی: استفاده از مسیرهای تجاری غیر سنتی و سیستم‌های تهاتر برای کاهش وابستگی به ارزهای مسلط<sup>۹</sup>.

### ۳،۲. چالش‌های فنی در رزین‌های کامپوزیتی دندانی

در بخش بومی‌سازی، کامپوزیت‌های دندانی (RBCs) کالای استراتژیک محسوب می‌شوند. با این حال، تحلیل داده‌های فنی نشان‌دهنده چالش‌های عمیق در مهندسی مواد است.

#### الف) معمای انقباض پلیمریزاسیون و استانداردسازی

انقباض پلیمریزاسیون همچنان عامل اصلی شکست ترمیم‌ها (Microleakage) است. بررسی متون نشان می‌دهد که حتی روش اندازه‌گیری این انقباض نیز محل مناقشه است<sup>۲</sup>:

- **روش تر: (ISO 17304)** به دلیل جذب آب (Hygroscopic expansion) توسط رزین‌های هیدروفیل، میزان انقباض را کمتر از حد واقعی نشان می‌دهد.
- **روش خشک (پیکنومتری گازی):** نیاز به خشک کردن نمونه دارد که خود باعث انقباض مصنوعی می‌شود. تولیدکنندگان داخلی در انتخاب روش تست استاندارد که نتایج قابل رقابت با برندهای خارجی ارائه دهد، دچار چالش هستند.

#### ب) ثبات رنگ و پدیده تک‌رنگ (Single-Shade)

روند بازار ۲۰۲۴ به سمت کامپوزیت‌های «تک‌رنگ» (مانند Omnichroma) حرکت کرده است. مطالعات نشان می‌دهند که برخلاف تصور رایج، برخی از این مواد پس از ۱۰،۰۰۰ چرخه حرارتی (Aging)، بهبود انطباق رنگ (کاهش  $\Delta E$ ) را تجربه کرده‌اند که ناشی از فناوری «رنگ ساختاری» است. ۱۰ این در حالی است که رزین‌های سنتی در محیط‌های اسیدی دچار تخریب سطحی و تغییر رنگ می‌شوند<sup>۱۱</sup>.

#### ج) تحلیل مقایسه‌ای: برندهای ایرانی در برابر رقبای جهانی

یکی از یافته‌های کلیدی این پژوهش، تحلیل داده‌های مطالعه طیبی و همکاران (۲۰۲۴) و ولیان و همکاران (۲۰۲۵) است که به مقایسه کامپوزیت ایرانی (مانند Edge COM, Trimed) با رقبای خارجی (Saremco, FGM, Kulzer, 3M) پرداخته‌اند:<sup>۵</sup>

- **استحکام خمشی (Flexural Strength):** هیچ تفاوت آماری معنی‌داری بین برندهای ایرانی و خارجی مشاهده نشد. این نشان‌دهنده موفقیت مهندسی معکوس در فرمولاسیون ماتریس پلیمری پایه است.
- **عمق پخت (Depth of Cure):** تفاوت‌ها معنی‌دار بود. برند FGM با ۲،۹۲ میلی‌متر بیشترین و برند Kulzer با ۱،۷۸ میلی‌متر کمترین عمق پخت را داشتند. برند ایرانی Edge COM با ۲،۱۷ میلی‌متر در جایگاه متوسط قرار گرفت<sup>۵</sup>.



- **رادپوآپاسیتی**: برندهای ایرانی در این شاخص ضعف نشان دادند که تشخیص ترمیم در تصاویر رادیوگرافی را دشوار می‌کند.
- **استحکام باند**: در آزمون میکروسکوپی، برند خارجی Ultradent با اختلاف معنی‌داری از برند ایرانی Nik Darman و نمونه‌های آزمایشگاهی پیشی گرفت.<sup>۷</sup>

## ۳.۲. چالش‌های فنی در جایگزین‌های استخوان مصنوعی

در حوزه جایگزین‌های استخوان (Bone Grafts)، گذار از پیوند اتوگرافت به مواد مصنوعی (Alloplasts) با چالش‌های تولید انبوه مواجه است.

### الف) عدم یکنواختی در تولید (Batch-to-Batch Inconsistency)

سنتر هیدروترمال هیدروکسی‌آپاتیت (HA) که روش مرسوم تولید است، در مقیاس صنعتی با مشکلاتی روبرو است. چرخه‌های سنتز طولانی (تا ۲۵ ساعت) و حساسیت به تغییرات دما باعث می‌شود که حفظ نسبت کلسیم به فسفر (Ca/P ratio) و مورفولوژی کریستالی در بین بیج‌های مختلف تولید دشوار باشد.<sup>۱۲</sup>

### ب) موانع رگولاتوری (ISO Standards)

رعایت استانداردهای بین‌المللی اجباری است اما در شرایط تحریم دشوار:

- **ISO 13175-3**: این استاندارد بر جایگزین‌های استخوانی HA و beta-TCP نظارت دارد و نیاز به مشخصه‌یابی دقیق خلوص شیمیایی دارد.<sup>۱۴</sup>
- **ISO 13779**: تمرکز بر پوشش‌های هیدروکسی‌آپاتیت و حدود سخت‌گیرانه برای فلزات سنگین دارد.<sup>۱۶</sup> علاوه بر این، مواد زیست‌فعال (Bioactive) که ادعای استئواینداکتیو دارند، در کلاس خطر III قرار می‌گیرند که مسیر اخذ مجوز آن‌ها را وارد «دره مرگ رگولاتوری» می‌کند.<sup>۱۷</sup>

## نتیجه‌گیری

تحلیل تکنو-اقتصادی حاضر نشان می‌دهد که اگرچه تحریم‌ها انگیزه‌ای قوی برای بومی‌سازی ایجاد کرده‌اند، اما موفقیت تجاری پایدار در گرو رفع «شکاف کیفیت» است. داده‌های تجربی اثبات می‌کنند که تولیدکنندگان ایرانی در خواص ماکروسکوپی (مانند استحکام مکانیکی کامپوزیت‌ها) به همپایی با رقبای جهانی رسیده‌اند، اما در خواص ظریف‌تر و حیاتی‌تر (مانند عمق پخت، رادپوآپاسیتی و ثبات بیج-به-بیج در گرافت‌های استخوانی) همچنان عقب هستند.

## ۴- مراجع

- 1 Aivazi MA et al. Strategies to improve pharmaceutical supply chain resilience under politico-economic sanctions: the case of Iran. J Pharm Policy Pract. 2021;14:56.
- 2 Davari M et al. The health impact of economic sanctions. J Pharm Res. 2023.
- 3 Eto M et al. Technical Challenges in Polymerization Shrinkage Measurement. PMC. 2024.
- 12 Salari A et al. Challenges in hydrothermal synthesis of hydroxyapatite. PMC. 2024.
- 4 Bastani P et al. Resilience strategies in the pharmaceutical supply chain. PLOS ONE. 2023.
- 8 World Health Organization (WHO). Essential Medicines List & Shortage Reports (Contextual Data). 2023.
- 9 Aivazi MA, et al. Ensuring Supply Chain Resilience: Development and Implementation of an Assessment Tool. J Bus Log. 2023.
- 19 Pourabbasi A, et al. Migration of Iranian Dentists: Causes and Consequences. J Dent Educ. 2023.
- 20 Strategic Market Research. Artificial Bone Market Restraints. 2024.



- 21 ISO 17304:2013 Dentistry — Polymerization shrinkage: Method for determination of polymerization shrinkage of polymer-based restorative materials.
- 22 Polymerization shrinkage in dental composites. Addent. 2024.
- 10 Al-Dulaijan YA et al. Color Stability of Nanoparticles-Modified Dental Resin-Based Composites. Appl Sci. 2023;13(6):3870.
- 11 Ranjbar A, et al. Color Stability of Dental Composites Under Accelerated Aging in Staining Solutions. Odovtos-Int J Dent Sci. 2025.
- 5 Tayebi G, Omidian S, Abtahi S, Hassani AR, Sherafatmand Y. Investigation of Mechanical Properties, Shade, and Water Sorption/Solubility of Commercial Composite Resins. Front Dent. 2024;21:43.
- 6 Valian A, Golbari N, Nikaein M. Comparison of Physical and Mechanical Properties of Iranian and Foreign Composites. J Dent School. 2025;43(1):23-28.
- 7 Munari LS, et al. Microtensile bond strength of composite resin... Int J Adhesion Adhes. 2018 (Cited in comparative analysis contexts).
- 13 Meirilany Rozeno Costa, et al. Toward the Production of Hydroxyapatite/Poly(Ether-Ether-Ketone) (PEEK) Biocomposites. Polymers. 2024.
- 14 ISO 13175-3:2012 Implants for surgery — Calcium phosphates — Part 3: Hydroxyapatite and beta-tricalcium phosphate bone substitutes.
- 15 Sadeghian E. PhD thesis on bone substitute materials. 2023.
- 23 ISO 13779-2:2018 Implants for surgery — Hydroxyapatite — Part 2: Thermally sprayed coatings.
- 16 Surmenev RA. A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings. Surf Coat Technol. 2012 (Re-evaluated in 2024 contexts).
- 24 3D printed Sr-containing composite scaffolds. ResearchGate. 2023.
- 25 McConaghy K, et al. Comparing the Rate of Dissolution of Two Commercially Available Synthetic Bone Graft Substitutes. J Knee Surg. 2024.
- 17 Strategic Market Research. High Regulatory Barriers for Biologically Active Grafts. 2024.
- 26 Bose S, Vahabzadeh S, Bandyopadhyay A. Bone tissue engineering using 3D printing. Mater Today. (Contextual update 2023).
- 18 Advanced Science News. Architectural control process limitations porous bioceramics. 2024.
- 27 Comparative Evaluation of Flexural and Impact Strength of PMMA Reinforced With Graphene... Cureus. 2023.
- 28 Dureja A, Acharya SR. Biocompatibility and Performance of Dental Composite Restorations. Preprints. 2024.