

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی خواص زیست‌سازگاری پوشش کربنی الماس‌گون (DLC) ایجادشده روی آلیاژ Ti-6Al-4V به روش الکترونهشت و لتاژ پایین

پوریا حبیب‌زاده اصل ممقانی^{۱*}، علیرضا ذاکری^۲

مقاله پژوهشی

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

* Pouriahabibzadeh@gmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۱۸	در تحقیق حاضر لایه‌نشانی کربن الماس‌گون به کمک روش الکترونهشت ^۱ در پتانسیل اعمالی ۱۶ ولت جهت اصلاح سطح آلیاژ Ti6Al4V و خواص ساختاری و زیست‌سازگاری آن مورد ارزیابی قرار گرفته است. ماهیت و مشخصات ساختاری پوشش به‌دست‌آمده در بهترین شرایط عملیاتی به کمک طیف‌سنجی رامان شناسایی و معلوم شد که نسبت ID/IG برابر با ۱/۹۲ است. میکروسکوپ FE-SEM برای بررسی‌های ریزساختاری مقطع پوشش و مورفولوژی سطح استفاده و ضخامت به‌اندازه $1.74 \pm 0.17 \mu\text{m}$ شناسایی شد. همچنین خواص زیست‌سازگاری پوشش ایجادشده از طریق آزمون‌های آنتی‌باکتریال، ارزیابی زنده‌مانی سلولی (MTT)، خوردگی در محلول شبیه‌سازی شده بدن و زیست تخریب‌پذیری بررسی شد. نتایج به‌دست‌آمده از ارزیابی خواص زیست‌سازگاری حاکی از نرخ زنده‌مانی $91.12 \pm 0.03\%$ درصد با زاویه تماسی $70.7 \pm 2.6^\circ$ درجه‌ای می‌باشد. همچنین، با توجه به انجام آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس پوشش الماس‌گون ایجاد شده می‌تواند بازدارندگی 24.40% درصدی در مقابل محیط خورنده شبیه‌سازی شده بدن برای زیرلایه تیتانیومی ایجاد کند که پوششی آینده‌دار برای کاربردهای پزشکی را نوید می‌دهد.

Investigation of Biocompatibility Properties of Diamond-Like Carbon (DLC) Coating Deposited on Ti-6Al-4V by Low Voltage Electrodeposition Method

Pouria Habibzadeh Asl Mamaghani^{1*}, Alireza Zakari²

1- Master's degree, Faculty of Materials Engineering and Metallurgy, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Faculty of Materials Engineering and Metallurgy, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

* Pouriahabibzadeh@gmail.com

Article Information	Abstract
Original Research Paper Doi: Keywords: Ti6Al4V Alloy Diamond-Like Carbon DLC Low Voltage Electrodeposition Biocompatibility Properties.	In the present research, the effect of diamond-like carbon coating produced by the electrodeposition method at an applied potential of 16 volts was investigated to modify surface properties of Ti6Al4V alloy. The nature and structural characteristics of the coating obtained in the best operating conditions was examined with the help of Raman spectroscopy, with an ID/IG ratio of 1.92. FE-SEM analysis was used to investigate the microstructure of the coating cross-section and the surface morphology, from which a thickness of $1.74 \pm 0.17 \mu\text{m}$ was measured. Besides, the biocompatibility properties of the coating were investigated through antibacterial tests, cell viability assay (MTT), corrosion in simulated body fluid and biodegradability. The results obtained from the evaluation of biocompatibility properties indicate that the coating is non-toxic and the survival rate is $91.12 \pm 0.03\%$ with a contact angle of 70.7 ± 2.6 degrees. Also, according to the potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy tests, the deposited coating can provide 24.40% resistance against the simulated corrosive environment of the body for the titanium alloy, which represents a promising coating for bio-medical applications.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Pouria Habibzadeh Asl Mamaghani, Alireza Zakari, Investigation of Biocompatibility Properties of Diamond-Like Carbon (DLC) Coating Deposited on Ti-6Al-4V By Low Voltage Electrodeposition Method, New Process in Material Engineering, 2024, 18(3), 1-16.

۱- مقدمه

مردم در سراسر جهان از صدمات ناشی از تصادفات، عفونت و بیماری رنج می‌برند؛ موضوعی که بر تقاضای کاشتنی‌ها^۲ تأکید می‌کند. در این راستا، انواع مختلفی از بیومواد برای ترمیم نقایص استخوانی توسعه یافته است و تلاش‌های مستمری برای ادغام توانایی‌های بیومواد مختلف در مهندسی بافت استخوان، عمدتاً بر اساس کاشتنی‌های استخوان‌ساز که به دلیل زیست‌سازگاری، دوام مکانیکی و توانایی مقاومت در برابر خوردگی در محیط زیستی شناخته شده‌اند، انجام شده است [۱].

تیتانیوم و آلیاژهای آن به‌خصوص آلیاژ Ti-6Al-4V موسوم به گرید ۵ که یکی از رایج‌ترین آلیاژهای تیتانیوم در ارتوپدی است، به دلیل زیست‌سازگاری مناسب، وزن مخصوص کم و مقاومت در برابر خوردگی متوسط، تاکنون به‌عنوان محبوب‌ترین کاشتنی‌ها در مهندسی بافت استخوان مورد استفاده قرار گرفته است. تیتانیوم تمایل زیادی به تشکیل خود به خود لایه بسیار نازک و پایدار اکسیدی بر سطح خود در واکنش با اکسیژن اتمسفر و محیط‌های آبی دارد. این لایه‌های اکسیدی روئین^۳ دارای ضخامتی بین ۲۰ تا ۱۰۰ آنگستروم هستند و به‌عنوان لایه محافظ با نرخ خوردگی پائین، بین توده ماده و محیط زیستی خورنده اطراف عمل می‌کنند که چنین عملکردی حاکی از زیست‌سازگاری تیتانیوم می‌باشد. با این حال، در مواجهه طولانی‌مدت با مایعات زیستی به دلیل واکنش‌های بدن میزبان مانند واکنش‌های التهابی و تولید ضایعات سایشی در لغزش نسبی، به‌عنوان مثال در مفاصل لگن و زانو، لایه روئین نمی‌تواند از تیتانیوم در مقابل خوردگی محافظت کند. از طرفی ترکیب لایه روئین می‌تواند انواع مختلفی از پاسخ‌های سلولی را ایجاد کند. برای مثال، وانادیوم حتی در حالت اکسیدی به علت رهاش یون‌های سمی وانادیوم منجر به پاسخ‌های سلولی مضر می‌شود و آلومینیوم که زیست‌سازگاری ضعیفی دارد غلظت بالایی از آن می‌تواند باعث سمیت سلول‌های عصبی شود؛ بنابراین، ویژگی سطحی ناپهینه این‌گونه کاشتنی‌ها از نظر زیست‌فعالی به‌عنوان پاشنه آشیل عمل می‌کند. در پنج دهه گذشته،

بسیاری از محققان بر توسعه مواد زیستی پیشرفته و اصلاح سطح برای تأمین نیازهای بدن انسان تمرکز کرده‌اند که می‌تواند عملکرد کاشتنی‌ها و داربست‌ها را در بدن افزایش دهد [۳-۱].

پوشش‌های مبتنی بر کربن به‌ویژه کربن بی‌شکل^۴ به دلیل ویژگی‌های شیمیایی مناسب، مقاومت در برابر خوردگی، زیست‌سازگاری، هم‌سازگاری، خواص فیزیکی و بیولوژیکی، توجه‌ها را به‌عنوان فیلم‌های چندمنظوره در کاربردهای زیست‌پزشکی و بیولوژیکی، آرایشی و بهداشتی، صنایع خودروسازی و صنعت قالب‌سازی به خود جلب کرده‌اند [۱، ۱۴-۴]. پوشش‌های کربن الماس‌گون^۵ (DLC)، گونه‌ای از کربن بی‌شکل متشکل از پیوندهای sp^3 است. این پوشش‌ها با داشتن خواصی چون زیست‌سازگاری بالا، خنثی بودن به لحاظ شیمیایی، ضریب اصطکاک کم، سختی بالا و مقاومت در برابر سایش و خوردگی بالا، می‌توانند سطح کاشتنی‌ها و بیومواد را با توجه به کاربردها بهبود بخشند و به‌طور گسترده در کاربردهای زیست‌پزشکی استفاده شوند. متداول‌ترین روش‌های ایجاد فیلم DLC به روش لایه‌نشانی فیزیکی بخار^۶ (PVD)، نشانی شیمیایی بخار^۷ (CVD)، فرکانس رادیویی^۸ (RF)، لایه‌نشانی پرتو یونی^۹، لایه‌نشانی لیزر پالسی^{۱۰} (PLD)، کندوپاش^{۱۱} است. علی‌رغم این‌که روش‌های نام‌برده، دارای کیفیت و سرعت رشد بالایی هستند، اما به‌خلاف و دمای بالا، همچنین شرایط آماده‌سازی دشواری نیاز دارند. بر همین اساس روش الکترونهشت برای تشکیل پوشش‌های کربن الماس‌گون بر زیرلایه‌های فلزی مورد توجه قرار گرفته است [۲۱-۱۵]. برای لایه‌نشانی پوشش‌های DLC از حلال‌های مختلف آلی مانند متانول، اتانول، اسیداستیک و دی‌متیل فرمامید (DMF) استفاده شده است [۱۷، ۲۵-۲۲]. در مقایسه با روش‌های CVD و PVD، روش الکترونهشت برخی از مزیت‌های آشکار همچون تجهیزات ساده، درجه حرارت پائین و همچنین هزینه کم را دارا می‌باشد. با وجود تحقیقات بسیار زیاد در مورد ایجاد پوشش‌های DLC، روی پوشش‌دهی DLC به روش نهشت الکترولیتی تحقیقات محدودی انجام شده است و در این

میان، سهم عمده تحقیقات انجام شده بر پایه به‌کارگیری پتانسیل‌های بالا (حدود ۳۰۰ تا چند کیلوولت) بوده است. پژوهش‌های بسیار اندکی هم که در مورد پوشش‌دهی DLC در پتانسیل پائین انجام گرفته است، برای کاربردهای الکتریکی و اپتیکی می‌باشند [۶، ۲۳-۲۱]. لذا، در پژوهش حاضر الکترونهشت پوشش کربنی الماس‌گون روی زیرلایه تیتانیومی تحت پتانسیل ۱۶ ولت مورد آزمایش قرار گرفته و برای نخستین بار، خواص زیست‌سازگاری این پوشش بررسی و ارزیابی شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش با توجه به روندنمای تحقیق که در شکل (۱) آورده شده است، زیرلایه از جنس آلیاژ Ti6Al4V به‌عنوان کاتد در ابعاد $60 \times 8 \times 1/5 \text{ mm}^3$ و صفحه گرافیتی در ابعاد

میان، سهم عمده تحقیقات انجام شده بر پایه به‌کارگیری پتانسیل‌های بالا (حدود ۳۰۰ تا چند کیلوولت) بوده است. پژوهش‌های بسیار اندکی هم که در مورد پوشش‌دهی DLC در پتانسیل پائین انجام گرفته است، برای کاربردهای الکتریکی و اپتیکی می‌باشند [۶، ۲۳-۲۱]. لذا، در پژوهش حاضر الکترونهشت پوشش کربنی الماس‌گون روی زیرلایه تیتانیومی تحت پتانسیل ۱۶ ولت مورد آزمایش قرار گرفته و برای نخستین بار، خواص زیست‌سازگاری این پوشش بررسی و ارزیابی شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش با توجه به روندنمای تحقیق که در شکل (۱) آورده شده است، زیرلایه از جنس آلیاژ Ti6Al4V به‌عنوان کاتد در ابعاد $60 \times 8 \times 1/5 \text{ mm}^3$ و صفحه گرافیتی در ابعاد



شکل (۱): روندنمای تحقیق.

از انجام پوشش‌دهی، سطح کاتد با آب دیونیزه و الکترولیت ۹۶٪ تمیز و سپس با سشوار خشک گردید. سپس پوشش الماس‌گون ایجاد شده روی زیرلایه تیتانیومی تحت آزمایش‌های مختلف مشخصه‌یابی و خواص شیمیایی، الکتروشیمیایی و زیست‌سازگاری قرار گرفت.

در فاز اول تحقیق، آزمایش‌های الکترونهشت تحت تأثیر پارامترهای عملیاتی مختلف انجام گرفت و شرایط بهینه برای ایجاد پوشش الماس‌گون بر اساس ارزیابی ویژگی‌های ساختاری پوشش‌های حاصل تعیین شد [۲۶]. شرایط منتخب برای فرایند الکترونهشت در جدول (۱) ارائه شده است. بعد

جدول (۱): شرایط ایجاد پوشش با فرایند نهشت الکترولیتی.

پتانسیل اصلی (V)	غلظت استیک اسید در الکترولیت	زمان رسوب‌گذاری (min)	چگالی جریان کاندی (mA/cm ²)	دما (°C)	فاصله بین الکترودی (min)
۱۶	استیک اسید ۵٪ وزنی	۶۰	۱۲۵	۲۵~۲۴	۴

برای مشخصه‌یابی ساختاری پوشش کربنی ایجاد شده از دستگاه طیف‌سنج رامان Technooraan ساخت ایران مدل Ram-532-004 استفاده شد و نتایج حاصل با استفاده از نرم‌افزار Origin Pro 2022 v9.9.0.225 (SR1) تجزیه و تحلیل شدند.

مورفولوژی سطح پوشش DLC لایه‌نشانی شده بر زیرلایه تیتانیومی توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی TESCAN مدل MIRA2 ساخت جمهوری چک مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ضخامت پوشش با گرفتن تصاویر از مقطع زیرلایه تعیین شد. قبل از اندازه‌گیری ضخامت پوشش، زیرلایه‌ها توسط مانت سرد درون قالب رزینی قرار گرفتند و در نهایت با کاغذ سنباده از درجه ۴۰۰ تا ۵۰۰۰ پرداخت شدند و سپس با سوسپانسیون آلومینا تا آینه‌ای شدن سطح پولیش و خشک شدند. همچنین، نمونه‌های تحت آزمون خوردگی در محلول SBF نیز پس از انجام آزمون با آب مقطر شسته و خشک شدند، سپس برای مشخصه‌یابی اثرات مخرب خوردگی بر مورفولوژی سطح آماده شدند. لازم به ذکر است، تمامی نمونه‌ها برای مشخصه‌یابی FE-SEM، پوشش طلا داده شدند تا با توجه به نانومتری بودن ماهیت آن‌ها، تصاویر از کیفیت مطلوبی برخوردار باشند. تصاویر FE-SEM با استفاده از آشکارساز الکترون برگشتی (BSE)، الکترون ثانویه (SE) و In-Beam جهت مشاهده جزئیات خارق‌العاده سطح و برجسته‌سازی توپوگرافی به دست آمدند. همچنین آنالیز EDS جهت شناسایی ترکیب عنصری سطح نمونه‌ها، با استفاده از دستگاه SAMx ساخت کشور فرانسه گرفته شد. آزمون آنتی‌باکتریال تعیین قطر هاله عدم رشد یا دیسک دیفیوژن^{۱۲} در این پژوهش با استفاده از باکتری‌های گرم مثبت و منفی بر اساس استانداردهای E.Coli (ATCC® 25922™) و S.Aureus (ATCC 29213) انجام شد. آزمون سمیت

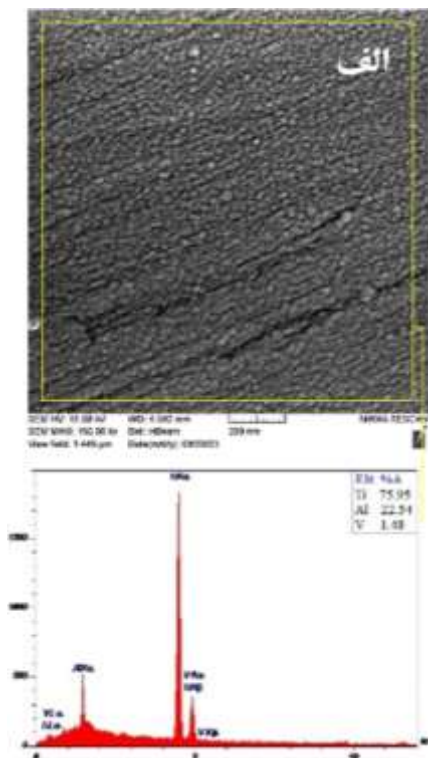
شناسی MTT یکی از روش‌های مطالعه میزان سمیت مواد بر روی سلول‌ها به صورت برون‌تنی^{۱۳} است. در این روش سلول‌ها پس از کشت در آزمایشگاه با مواد اصطلاحاً تیمار شده تا میزان سمیت آن‌ها بررسی شود. نتیجه به این صورت است که برای هر غلظت از ماده میزان زنده‌بودن سلول‌ها مشخص خواهد شد. این روش پرکاربردترین روش برای بررسی سمیت مواد و فرمولاسیون‌ها است. این سمیت می‌تواند روی رده‌های سلول‌های غیرسالم مانند سلول‌های سرطانی جهت مطالعه داروها و یا بر سلول‌های سالم جهت ایمن بودن ترکیبات مورد استفاده قرار گیرد. در آنالیز MTT بر اساس استاندارد ISO 10993-5 تجهیزات مختلف از لحاظ سمیت سلولی مورد آزمایش قرار می‌گیرند تا در صورتی که فاقد اثرات سمی باشند، استانداردها و مجوزهای لازم را کسب کرده و وارد بازار خرید و فروش شوند.

ترشوندگی سطح تیتانیم پوشش داده شده و فاقد پوشش توسط آزمون زاویه تماس آب برای هر سطح توسط دستگاه زاویه‌سنج تماس Dataphysics OCA20;WCA آلمان ارزیابی شد.

به منظور مطالعه درون‌تنی^{۱۴} و بررسی مقاومت به خوردگی پوشش DLC در مقایسه با زیرلایه تیتانیومی، آزمون‌های پلاریزاسیون پتاسیودینامیک (PDP) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام شد. مطالعات الکتروشیمیایی پوشش‌ها، با استفاده از سلول الکتروشیمیایی سه‌الکترودی استاندارد شامل قطعه حاوی پوشش به عنوان الکتروود کار، الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع و الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی، توسط دستگاه Princeton Applied Potentiostat/Galvanostat شرکت Research مدل VersaSTAT4 درون محلول SBF با pH ۷/۴ خریداری شده از شرکت زیست مواد پارتيكان اصفهان

شکل (۲): طیف رامان مربوط به پوشش DLC ایجاد شده.

الماس در طیف رامان یک قله در طول موج 1332 cm^{-1} دارد و گرافیت تک بلور نیز دارای قله‌ای در عدد موج 1580 cm^{-1} می‌باشد که این قله به قله G معروف است [۲۷]. قله G مربوط به ارتعاشات کششی پیوندی sp^2 است که در مورد پیوندهای زنجیری شکل $C=C$ و حلقه‌های آروماتیکی $C-C$ صادق می‌باشد. در طیف رامان گرافیت بس‌بلور و یا بی‌نظم، علاوه بر قله G، در محدوده 1369 cm^{-1} نیز قله‌ای وجود دارد که به قله D مشهور است و مربوط به عیوب ساختاری گرافیت می‌باشد؛ بنابراین حضور قله D را می‌توان به حضور عیب‌ها و بی‌نظمی نسبت داد که در اثر نوسانات پیوندهای sp^2 فقط در حلقه‌های آروماتیکی ظاهر می‌شود. از نسبت شدت قله D به قله G در طیف رامان ساختارهای کربنی، اطلاعات مفیدی از میزان نظم ساختار می‌توان به دست آورد که برای پوشش کربنی ایجاد شده در این پژوهش، I_D/I_G برابر $1/92$ می‌باشد. عکس‌برداری از سطح نمونه قبل و پس از لایه‌نشانی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) انجام پذیرفت، شکل (۳) نشان‌دهنده تصاویر تهیه شده با میکروسکوپ FE-SEM است.

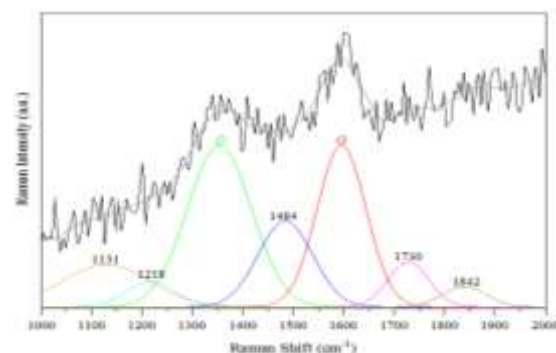


ساخت ایران صورت گرفت. بدین منظور مساحت $28\text{ cm}^2/0$ از سطح پوشش در معرض محیط خورنده قرار گرفت. قبل از شروع آزمون، نمونه‌های تیتانیوم دارای پوشش DLC و فاقد پوشش به مدت ۱، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت در محلول SBF در دمای 37°C درجه سانتی‌گراد در دستگاه آنکوباتور آزمایشگاهی غوطه‌ور شدند. سپس، تمام آزمایش‌ها در شرایط محیط آزمایشگاه جهت بررسی اثر زمان غوطه‌وری انجام شدند. آزمون پلاریزاسیون پتاسیودینامیک (PDP) با سرعت رویش 10 mV/s و ولت بر ثانیه در محدوده بازه -2 تا $+1$ ولت بر حسب پتانسیل مدار باز انجام گرفت و سپس منحنی‌های پلاریزاسیون در نرم‌افزار EC-LAB رسم شدند. جریان و پتانسیل خوردگی و سایر پارامترهای الکتروشیمیایی با برازش منحنی در این نرم‌افزار به دست آمد. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نیز در محدوده فرکانس 100 kHz تا 10 mHz میلی‌هرتز با دامنه 10 mV ولت نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد. از نرم‌افزار Zview، برای تحلیل داده‌های امپدانس و رسم نمودارهای نایکوئیست، باد و بادفاز و ارائه مدار معادل مناسب استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی اولیه

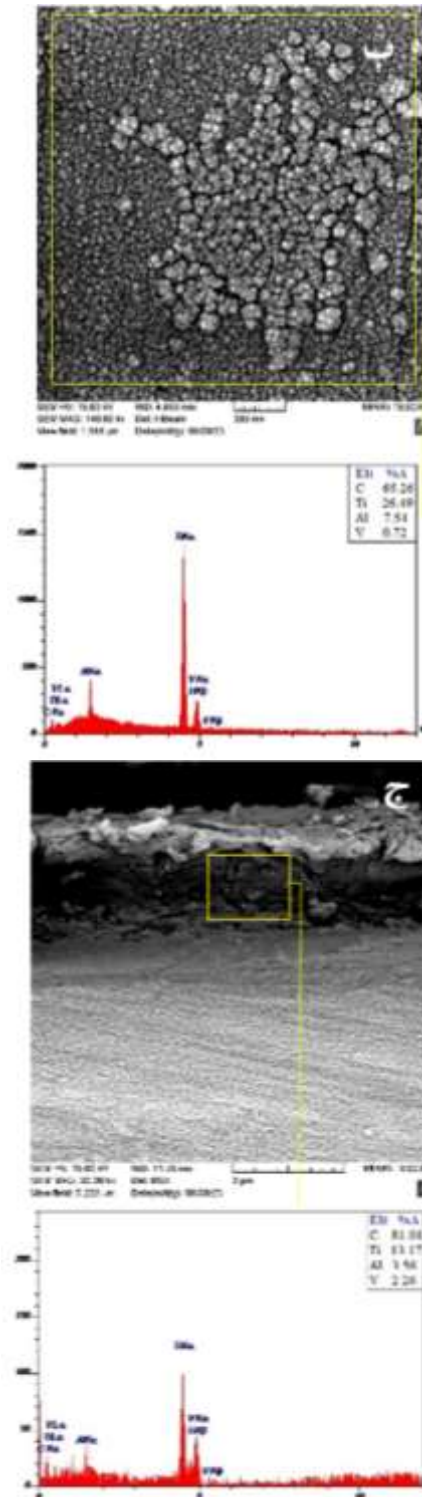
طیف‌سنجی رامان بهترین روش تشخیص پوشش‌های DLC است و در بسیاری از مقالات این روش به کار برده شده‌است، در این گزارش نیز از طیف‌سنجی رامان جهت تشخیص ماهیت شیمیایی پوشش کربنی لایه‌نشانی شده استفاده شد. شکل (۲) طیف رامان نمونه پوشش داده شده را نشان می‌دهد.



در شرایط پتانسیل اعمالی ۱۶۷، ۵٪ غلظت استیک اسید، با فاصله بین‌الکترودی ۴ میلی‌متر، در زمان پوشش دهی ۶۰ دقیقه و دمای محیط ($24 \sim 25^{\circ}\text{C}$) بر زیرلایه تیتانیومی در مقایسه با زیرلایه تیتانیومی فاقد پوشش توسط آزمون‌های آنتی‌باکتریال، MTT که آزمون برون‌تنی به حساب می‌آید، زاویه تماس (ترشوندگی) و خوردگی با محلول SBF که آزمون برون‌تنی است، خواهیم پرداخت.

۱-۲-۳- آزمون آنتی‌باکتریال

آزمون آنتی‌باکتریال تعیین قطر هاله عدم رشد یا دیسک دیفیوژن^{۱۵} روشی برای سنجش اثرات ضد باکتری فرمولاسیون‌ها و از مهم‌ترین و پرکاربردترین آزمون‌های حوزه میکروبیولوژی است. در این روش باکتری‌ها را در یک ظرف کشت داده و سپس دیسک‌های آزمون را به ظرف منتقل می‌کنند. سپس، بعد از یک روز ناحیه‌ای که باکتری‌ها رشد نکرده را محاسبه می‌کنند. در نتیجه هرچه هاله بزرگ‌تر باشد، اثر ضد باکتریایی قوی‌تر است. اهمیت آنالیز تعیین قطر هاله عدم رشد یا دیسک دیفیوژن امروزه به دلیل افزایش مقاومت دارویی باکتری‌ها بسیار بیشتر شده است. در این پژوهش، ابتدا نمونه‌ها با استفاده از پرتو فرابنفش استریل شدند. سپس در محیط کشت مولر هینتون آگار^{۱۶} از باکتری تازه کشت داده شده (با کدورت OD برابر با ۰/۱ در سرم فیزیولوژی استریل) با سواب^{۱۷} استریل به صورت انبوه کشت داده شد. سپس نمونه‌ها به همراه یک دیسک آنتی‌بیوتیک آمپی‌سیلین (با غلظت ۵۰ میکروگرم در دیسک) به عنوان کنترل مثبت، با فاصله‌های مناسب در محیط آگار قرار داده شدند و به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور ۳۷ درجه سانتی‌گراد انکوبه شدند. سپس قطر هاله عدم رشد آن‌ها همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، توسط خط‌کش اندازه‌گیری و در جدول (۳) گزارش شدند. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، قطر هاله عدم رشد باکتری‌های گرم مثبت و منفی (E.Coli و S.Aureus) کشت داده شده بر زیرلایه تیتانیومی و پوشش DLC، برابر با صفر می‌باشد. این بدان معنا است که زیرلایه تیتانیومی و پوشش DLC ایجادشده، دارای خواص ضد باکتریایی نمی‌باشند. برای ایجاد این خواص

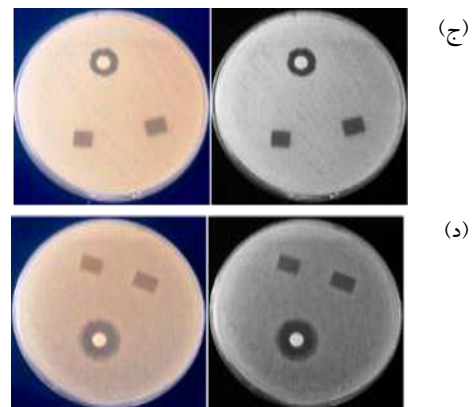
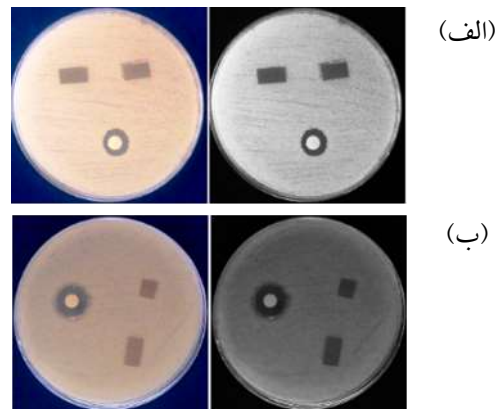


شکل (۳): تصاویر FE-SEM: الف) مورفولوژی سطح تیتانیوم فاقد پوشش، ب) مورفولوژی سطح پوشش DLC و ج) تصویر مقطع پوشش DLC به ضخامت $17 \pm 0.74 \mu\text{m}$.

۲-۳- بررسی خواص زیست‌سازگاری

در این بخش با توجه به موضوع پژوهش، به بررسی خواص زیست‌سازگاری پوشش DLC ایجادشده به روش الکترولیز

می‌توان از آرایش عناصری همچون مس و نقره بهره برد [۱].



شکل (۴): قطر هاله عدم رشد: الف) *S. Aureus* (ATCC 29213) بر تیتانیوم، ب) *E. Coli* (ATCC® 25922™) بر تیتانیوم، ج) *S. Aureus* (ATCC 29213) بر DLC و د) *E. Coli* (ATCC® 25922™) بر DLC.

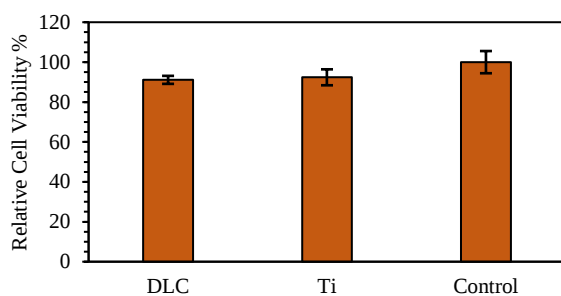
جدول (۲): قطر هاله عدم رشد به میلی‌متر.

نمونه	<i>E. Coli</i> (ATCC® 25922™)	<i>S. Aureus</i> (ATCC 29213)
DLC	۰	۰
Ti6Al4V	۰	۰
AMPICILIN	۲۰	۱۵

۳-۲-۲-۲-۲-۲ ارزیابی زنده‌مانی سلولی (MTT)

ارزیابی تکثیر و سمیت سلولی بر زیرلایه تیتانیومی فاقد پوشش و زیرلایه تیتانیومی حاوی پوشش DLC انجام شد. در این ارزیابی سلول‌های MG-63 به مدت ۷۲ ساعت در مجاورت نانو ساختار پوشش DLC و زیرلایه قرار داده شدند و سپس

ماهیت ضد سرطان آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به ارزیابی بیولوژیکی دستگاه‌های پزشکی، آزمایش‌های سمیت سلولی در شرایط آزمایشگاهی (ISO 10993e5:2009)، موادی با کم‌تر از ۷۰ درصد زنده‌مانی سلولی دارای پتانسیل سمیت سلولی هستند [۲۸]. با توجه به نتایج به‌دست آمده نسبت به نمونه کنترل که مقدار اولیه سلول کشت شده بر هر واحد نمونه می‌باشد (۱۰۰ میکرولیتر ماده MTT با غلظت ۰/۵ میلی گرم) مطابق **Error! Reference source not found.** زیرلایه تیتانیومی با $92/4 \pm 0/1$ درصد و پوشش DLC ایجاد شده در پتانسیل اعمالی ۱۶ ولت با $91/12 \pm 0/3$ درصد زنده‌مانی نسبی سلولی، می‌توان بیان کرد که نمونه‌های ذکر شده زیست‌سازگار و فاقد سمیت سلولی می‌باشند.



شکل (۵): نتیجه آنالیز MTT برای زیرلایه تیتانیومی و پوشش DLC.

۳-۲-۳-۳-۲-۳ آزمون زاویه تماس (ترشوندگی)

ترشوندگی سطح پوشش DLC و زیرلایه تیتانیومی با آزمون زاویه تماس آب سنجیده شد، نتایج آن در شکل (۶) آورده شده است. پوشش DLC با زاویه تماس $70/7 \pm 2/6^\circ$ آبگریزتر از زیرلایه تیتانیومی فاقد پوشش با زاویه تماس $64/62 \pm 1/07^\circ$ می‌باشد. چنین افزایشی در زاویه تماس، حاکی از آینده پوشش DLC ایجاد شده به روش الکترولیز ولتاژ پایین برای رهایش دارو در پوشش‌دهی بیومتریال‌ها است. پوشش آبگریز مانع نفوذ آب و رطوبت به درون سطح مورد استفاده می‌شود. در نتیجه، داروها و محصولات شیمیایی گنجانده شده در داخل پوشش حفظ و موجب عملکرد صحیح دارو می‌شوند.

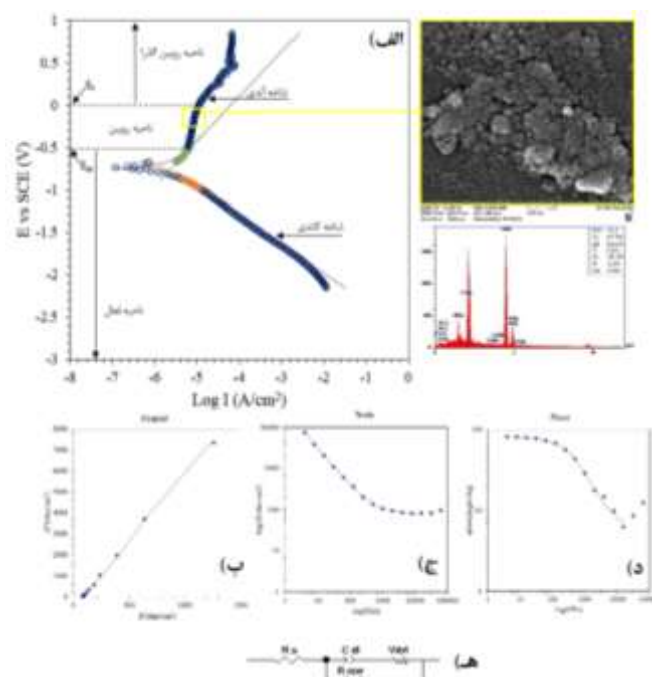
شده بدن (SBF)

در این پژوهش به منظور بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها، آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به کار گرفته شد. آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP) با سرعت روبش ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه، در محدوده بازه ۲- تا ۱+ ولت بر حسب پتانسیل مدار باز انجام گرفتند و سپس در نرم‌افزار EC-LAB رسم شدند. جریان و پتانسیل خوردگی و سایر پارامترهای الکتروشیمیایی با برازش منحنی در این نرم‌افزار به دست آمد. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه ۱۰ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد. از نرم‌افزار Zview، برای تحلیل داده‌های امپدانس و رسم نمودارهای نایکوئیست^{۱۸}، باد^{۱۹}، بادفاز^{۲۰} و ارائه مدار معادل مناسب استفاده شد.

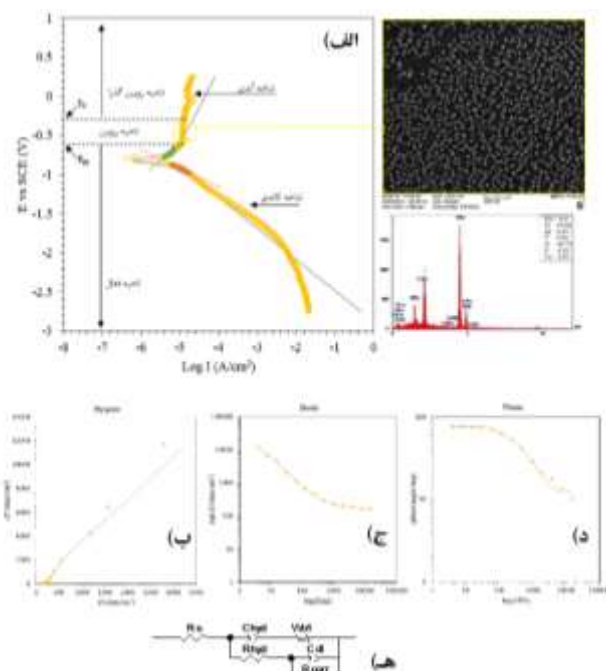


شکل (۶): تصاویر زاویه تماس: (الف) زیرلایه تیتانیومی فاقد پوشش و (ب) زیرلایه تیتانیومی دارای پوشش DLC.

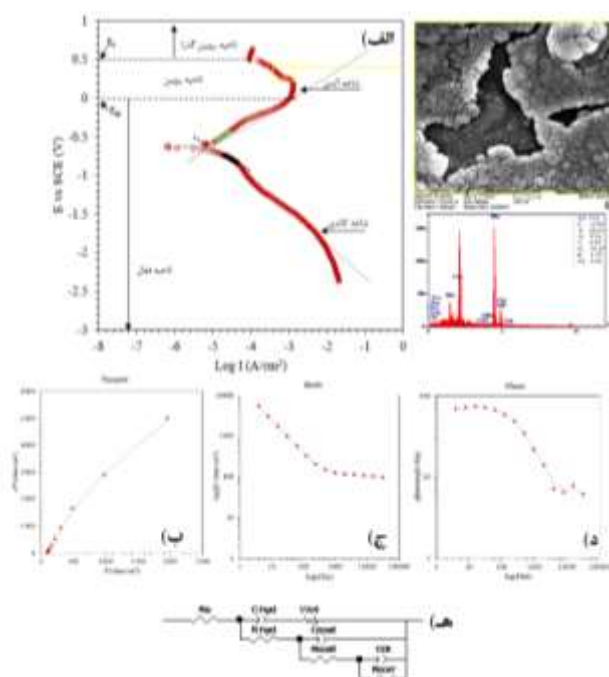
۳-۲-۴- آزمون خوردگی با محلول شبیه‌سازی



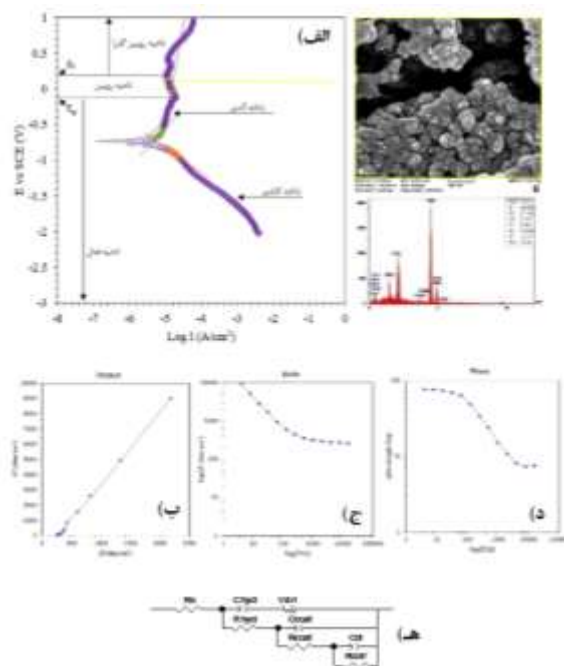
شکل (۷): نمودارهای خوردگی تیتانیوم غوطه‌ور در محلول SBF در مدت زمان ۱ ساعت: (الف) منحنی پلاریزاسیون به همراه تصویر FE-SEM ماهیت لایه روئین و EDS آن، (ب) نمودار نایکوئیست، (ج) نمودار باد، (د) نمودار بادفاز و (ه) مدار معادل پیشنهادی.



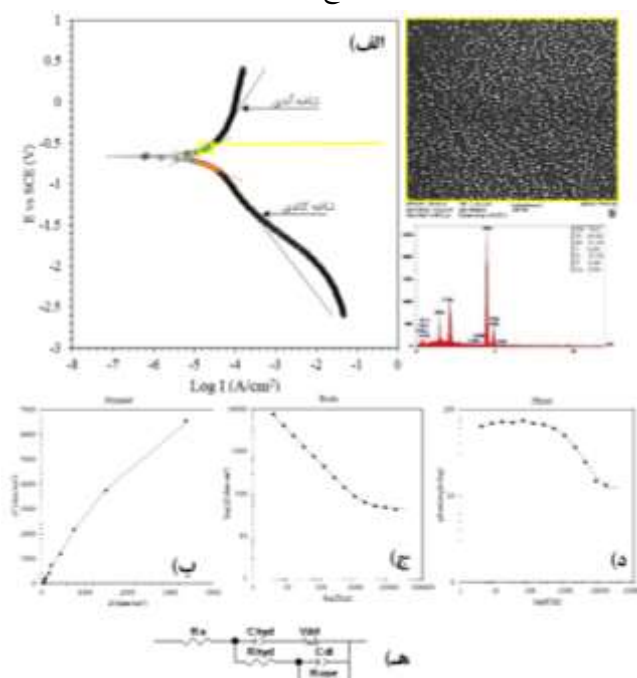
شکل (۸): نمودارهای خوردگی پوشش DLC غوطه‌ور در محلول SBF در مدت زمان ۱ ساعت: الف) منحنی پلاریزاسیون به همراه تصویر FE-SEM ماهیت لایه رویین و EDS آن، ب) نمودار نایکوئیست، ج) نمودار باد، د) نمودار بادفاز و ه) مدار معادل پیشنهادی.



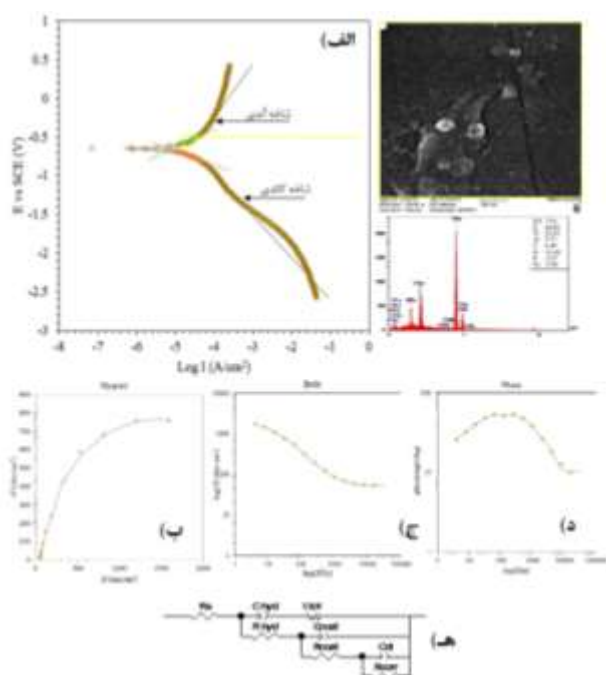
شکل (۹): نمودارهای خوردگی تیتانیوم غوطه‌ور در محلول SBF در مدت زمان ۲۴ ساعت: الف) منحنی پلاریزاسیون به همراه تصویر FE-SEM ماهیت لایه رویین و EDS آن، ب) نمودار نایکوئیست، ج) نمودار باد، د) نمودار بادفاز و ه) مدار معادل پیشنهادی.



شکل (۱۰): نمودارهای خوردگی پوشش DLC غوطه‌ور در محلول SBF در مدت زمان ۲۴ ساعت: الف) منحنی پلاریزاسیون به همراه تصویر FE-SEM ماهیت لایه رویین و EDS آن، ب) نمودار نایکوئیست، ج) نمودار باد، د) نمودار بادفاز و ه) مدار معادل پیشنهادی.



شکل (۱۱): نمودارهای خوردگی تیتانیوم غوطه‌ور در محلول SBF در مدت زمان ۱۶۸ ساعت: الف) منحنی پلاریزاسیون به همراه تصویر FE-SEM ماهیت لایه رویین و EDS آن، ب) نمودار نایکوئیست، ج) نمودار باد، د) نمودار بادفاز و ه) مدار معادل پیشنهادی.



شکل (۱۲): نمودارهای خوردگی پوشش DLC غوطه‌ور در محلول SBF در مدت‌زمان ۱۶۸ ساعت: (الف) منحنی پلاریزاسیون به همراه تصویر (ب) FE-SEM ماهیت لایه رویین و EDS آن، (ب) نمودار نایکوئیست، (ج) نمودار باد، (د) نمودار بادفاز و (ه) مدار معادل پیشنهادی.

معادلاتی که در ادامه توضیح داده خواهد شد، در جدول (۳) گزارش شده است.

جدول (۳): نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش DLC و زیرلایه تیتانیومی فاقد پوشش در زمان‌های مختلف.

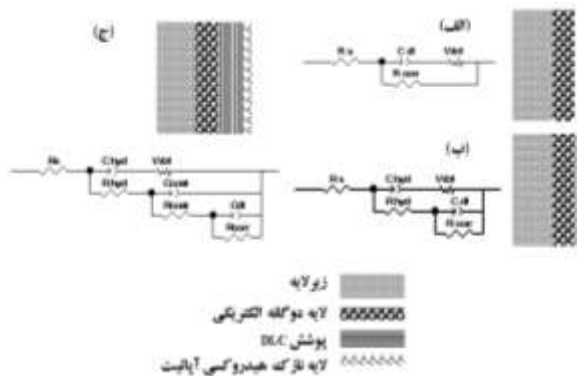
P	R_p ($k\Omega cm^2$)	β_a (mV/decade)	β_c (mV/decade)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV/SCE)	OCP (mV)	کد نمونه
-	48.81	222.1	398.2	1.268	-804.328	-102.44	Ti-1h
-	18.17	260.0	373.8	3.674	-753.404	-185.86	Ti-24h
-	6.47	135.8	161.7	4.965	-678.105	-594.09	Ti-168h
10.69	7.94	194.6	336.5	6.750	-733.085	-148.14	DLC-1h
1.70	16.53	254.7	453.2	4.291	-656.381	-367.44	DLC-24h
1.84	5.83	109.3	93.2	3.751	-642.639	-545.63	DLC-168h

مقاومت خوردگی با استفاده از شیب آندی و کاتدی و قرار دادن در معادله (۱) مشهور به استرن-گیری^{۲۲} قابل محاسبه است.

$$R_p(\%) = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

که در این معادله β_a و β_c به ترتیب شیب‌های تافلی آندی و کاتدی هستند. بر اساس این تقریب فرض می‌شود که جریان پلاریزه با تغییر پتانسیل به صورت خطی (و نه لگاریتمی) تغییر می‌نماید. در حالت کلی این فرض صحیح نمی‌باشد، اما با فاصله ۱۰ الی ۲۰ میلی‌ولتی از پتانسیل خوردگی تقریب خوبی

در ساختار نمودار تافل، وقتی سرعت انتقال الکترون به اجزای فعال الکتروشیمیایی موجود در الکترولیت کنترل‌کننده سرعت واکنش خوردگی باشد، کنترل نمودار تافل از نوع اکتیواسیون است. درحالی‌که وقتی سرعت نفوذ اجزای فعال الکتروشیمیایی در محلول کنترل‌کننده سرعت واکنش خوردگی باشد، در نمودار تافل کنترل از نوع نفوذی خواهد بود (نفوذ توسط اجزای فعال الکتروشیمیایی الکترولیت به سطح الکتروود اتفاق می‌افتد). با توجه به شکل نمودار پلاریزاسیون‌های به‌دست‌آمده زیرلایه تیتانیومی و پوشش DLC ایجادشده در پتانسیل اعمالی ۱۶ ولت که در زمان‌های ۱، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت به‌دست‌آمده است؛ کنترل انتقال بار از نوع نفوذی است. همچنین، شیب نمودار نایکوئیست نشان‌دهنده نفوذ واربروگک^{۲۱} می‌باشد که این ادعا را تأیید می‌کند. با توجه به ثابت‌های زمانی نمودار باد و بادفاز و همچنین تصاویر FE-SEM لایه تشکیل‌شده بر پوشش DLC و زیرلایه تیتانیومی که در بخش پلاریزاسیون‌ها با عنوان لایه رویین مشخص شده‌اند، به نظر می‌رسد ماهیتی از جنس هیدروکسی آپاتیت دارا می‌باشند. اطلاعات به‌دست‌آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با توجه به توضیحات و



شکل (۱۳): طرح‌واره سطح نمونه غوطه‌ور در محلول: الف) تیتانیم فاقد پوشش در مدت زمان ۱ ساعت، ب) تیتانیم فاقد پوشش در مدت زمان ۲۴ و ۱۶۸ ساعت و ج) زیرلایه تیتانیمی دارای پوشش DLC در مدت زمان ۱، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت.

در شکل فوق R_s ، C_{dl} ، R_{corr} ، W_o1 ، R_{hyd} ، C_{hyd} و C_{coat} به ترتیب مقاومت الکترولیت، ظرفیت خازنی لایه دوگانه، مقاومت خوردگی لایه دوگانه، عنصر نفوذ باز واریورگ، ظرفیت خازنی لایه نازک رویین (هیدروکسی آپاتیت)، مقاومت خوردگی لایه نازک رویین (هیدروکسی آپاتیت)، ظرفیت خازنی پوشش و مقاومت خوردگی پوشش می‌باشند؛ که با توجه به تصاویر FE-SEM، نمودارهای به‌دست آمده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و آزمون پلاریزاسیون، شماتیک سطح نمونه‌های غوطه‌ور در محلول SBF در مدت‌زمان‌های ۱، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت ارائه شده است. وقتی که الکتروود کار در معرض الکترولیت قرار گیرد، اتم‌های فلزی، شبکه فلز خود را به‌صورت کاتیون ترک می‌کنند و تجمعی از الکترون در سطح فلز ایجاد می‌شود. سپس مولکول‌های آب موجود در الکترولیت کاتیون‌های خارج شده از فلز را محاصره و آن‌ها را هیدراته می‌کنند. این کاتیون‌های هیدراته شده می‌توانند در الکترولیت آزادانه به هر جهت که بخواهند حرکت کنند. الکترون‌هایی که در سطح فلز تجمع کرده‌اند باعث جذب تعدادی از کاتیون‌های مثبت می‌شوند و لذا، تعدادی از کاتیون‌های مثبت به‌جای نفوذ به داخل حجم الکترولیت در سطح فلز تجمع می‌کنند. لایه آبی که در اطراف کاتیون‌ها وجود دارد مانع تماس مستقیم تعداد بیشتری از کاتیون‌های موجود در سطح با الکترون‌های سطح می‌شوند و در نتیجه لایه‌ای از الکترولیت

است. با استفاده از این تقریب می‌توان سرعت خوردگی را پیش‌بینی کرد.

تخلخل پوشش‌ها عامل مهمی برای تعیین توانایی محافظت در برابر خوردگی مواد است. نرخ خوردگی با مقاومت پلاریزاسیون نسبت معکوس دارد، درحالی‌که نرخ خوردگی مستقیماً با تخلخل مرتبط است. تخلخل پوشش‌های تهیه‌شده از رابطه (۲) تعیین شد:

$$P = \frac{R_p^0}{R_p} \times 10^{-(|\Delta E_{corr}|/\beta_a)} \quad (2)$$

همچنین درصد بازدارندگی^{۳۳} پوشش DLC در مدت زمان ۱۶۸ ساعت طبق معادله‌ی (۳) برابر با ۲۴/۴۰ درصد می‌باشد:

$$PE(\%) = \frac{I_{corr}(Ti6Al4V) - I_{corr}(DLC)}{I_{corr}(Ti6Al4V)} \times 100 \quad (3)$$

با توجه به اطلاعات به‌دست آمده از جدول ۴، با گذشت زمان E_{corr} در هر دو حالت تیتانیم پوشش‌دار و فاقد پوشش مثبت‌تر می‌گردد که به‌عنوان نیروی محرکه واکنش‌های شیمیایی بر مبنای اصول ترمودینامیکی مورد مطالعه قرار می‌گیرد؛ درحالی‌که I_{corr} تیتانیم فاقد پوشش با گذشت زمان افزایش می‌یابد ولی در تیتانیم دارای پوشش DLC برعکس است و با گذشت زمان غوطه‌وری I_{corr} کاهش می‌یابد که چگالی جریان به‌عنوان معیاری است از سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی و با توجه به سینتیک مورد بحث قرار می‌گیرد. به عبارت دیگر هرچه چگالی جریان خوردگی کاهش یابد، سرعت خوردگی نیز کاهش می‌یابد و به معنی این است که سیستم تمایل سینتیکی کم‌تری به خوردگی دارد. همچنین، با توجه به تغییرات پتانسیل مدار باز لازم به ذکر است که محلول SBF یک الکترولیت اکسیدکننده می‌باشد؛ لذا قدرت اکسیدکنندگی محلول در انتخاب مواد مصرفی جهت تحقیقات درون‌تنی، نکته‌ای حائز اهمیت است. در شکل‌های ۶ تا ۱۱ مدارهای معادل پیشنهادی که به کمک ثابت زمانی‌های به‌دست آمده توسط نمودار باد و بادفاز مشخص شده‌اند، در شکل طرح‌واره سطح آن‌ها نمایش داده شده است.

که در تماس با سطح فلز قرار دارد شامل مولکول‌های آب، کاتیون‌های فلزی و کاتیون‌های موجود در الکترولیت است که این لایه از نظر ترکیب شیمیایی با حجم الکترولیت تفاوت دارد. به مجموعه الکترون‌های موجود در سطح فلز و لایه الکترولیتی که شامل موارد فوق است، لایه دوگانه الکتریکی گفته می‌شود. همان‌طور که در قسمت (الف) شکل (۱۳) نشان داده شده است، پس از ۱ ساعت غوطه‌وری تیتانیم فاقد پوشش در محلول SBF در فصل مشترک فلز-الکترولیت، لایه دوگانه الکتریکی تشکیل می‌شود. این لایه مطابق شکل (۷) که در آن تصویر FE-SEM و آنالیز EDS با توجه به نمودار پلاریزاسیون گزارش شده است حاوی اکسید تیتانیم می‌باشد؛ اما با گذشت ۲۴ ساعت از زمان غوطه‌وری مطابق شماتیک آورده شده در قسمت (ب) شکل (۱۳)، لایه‌ای مضاعف نسبت به لایه دوگانه الکتریکی حاوی اکسید تیتانیم تشکیل می‌شود که با توجه به سهولت روین شدن مجدد پس از ناحیه روین‌گذرا نمودار پلاریزاسیون آورده شده به همراه تصویر FE-SEM و آنالیز EDS آن در شکل (۹)، این لایه ماهیتی از جنس هیدروکسی آپاتیت دارد. برای غوطه‌وری تیتانیم در مدت‌زمان ۱۶۸ ساعت نیز، توضیحات فوق صادق است. لذا، تنها تفاوت در فشردگی و کوچک‌تر شدن دانه‌های تشکیل‌دهنده لایه دوگانه می‌باشد که در تصویر FE-SEM شکل (۱۱) قابل مشاهده است. برای تیتانیم دارای پوشش DLC همان‌طور که در شماتیک قسمت (ج) شکل (۱۳) مشخص است از ابتدای زمان غوطه‌وری، لایه نازک از جنس هیدروکسی آپاتیت روی پوشش DLC تشکیل می‌شود. این ساختار در تصویر FE-SEM شکل (۱۰) کاملاً مشخص است. با توجه به جدول (۳) که در آن تخلخل پوشش DLC در مدت‌زمان‌های ۱، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت گزارش شده است؛ با کاهش تخلخل از ۱۰/۶۹ به ۱/۷۰ و ۱/۸۴ که به ترتیب مربوط به زمان‌های ۱، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت می‌باشند، می‌توان به یکدست شدن و همگنی لایه هیدروکسی آپاتیت با گذشت زمان پی برد. این لایه نازک علاوه بر ایجاد پیوند با سیستم موجود زنده همچون استخوان‌سازی، نقش یک بازدارنده را در مقابل خوردگی سطح برای پوشش DLC

بازی می‌کند. لذا، با توجه به نتایج به‌دست‌آمده و مدل پیشنهادی پوشش DLC ایجادشده بر زیرلایه تیتانیمی، نویدبخش شرایطی برای ایجاد پوشش DLC زیست‌سازگار با شرایط درون‌تنی است. در آخر شایان‌ذکر است، رفتار دوگانه الکتریکی مانند رفتار یک خازن در مدار الکتریکی است. ظرفیت این لایه بستگی به نوع فلز و ترکیب شیمیایی الکترولیت دارد. از طرفی فلز برای مصرف شدن الکترون‌های خود توسط اجزای فعال الکتروشیمیایی از خود مقاومت نشان می‌دهد، در نتیجه می‌توان گفت که لایه دوگانه الکتریکی هم خواص خازنی و هم مقاومتی از خود نشان می‌دهد. این رفتار را می‌توان به شکل یک مدار الکتریکی شامل خازن و مقاومت موازی نشان داد که برای مدل‌های پیشنهادی فصل مشترک فلز-الکترولیت در شکل (۱۳)، مدارهای معادل الکتریکی آن‌ها نیز گزارش شده است.

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش با هدف ایجاد پوشش کربن الماس‌گون (DLC) روی تیتانیم به روش الکترون‌هشت ولتاژ پایین و بررسی خواص زیست‌سازگاری آن انجام شد. پوشش DLC در پتانسیل اعمالی ۱۶۷، غلظت استیک اسید ۵٪ وزنی، فاصله بین‌الکترودی ۴ میلی‌متر، زمان ۶۰ دقیقه و دمای محیط (°C) ۲۵- ایجاد شد و از مشخصه‌یابی و بررسی خواص زیست‌سازگاری پوشش مذکور نتایج ذیل به دست آمد:

به کمک طیف‌سنجی رامان مقدار I_D/I_G برابر ۱/۹۲ شناسایی شد. در طی آنالیز FE-SEM مشخص گردید که موفولوژی سطح پوشش نانومتری از همگنی خوبی با ضخامت $17/1 \pm 74/1$ برخوردار است. در بررسی خواص زیست‌سازگاری توسط آزمون‌های آنتی‌باکتریال و MTT مشخص شد که پوشش صفر درصد خاصیت باکتری‌کشی دارد، اما از درصد زنده‌مانی سلولی $0.3 \pm 91/12$ برخوردار است که نشان‌دهنده عدم سمیت و زیست‌سازگاری خوب پوشش کربن الماس‌گون می‌باشد. پوشش DLC با زاویه تماس $6/2 \pm 70/7$ آنگریز می‌باشد که حاکی از ظرفیت بالقوه‌ی پوشش DLC ایجادشده به روش الکترولیز ولتاژ پایین برای رهایش دارو در پوشش‌دهی بیومتریال‌ها است.

- [5] M. Mozafari, E. Salahinejad, S. Sharifi-Asl, D. Macdonald, D. Vashae & L. Tayebi, "Innovative surface modification of orthopaedic implants with positive effects on wettability and in vitro anti-corrosion performance," *Surface Engineering*, vol. 30, no. 9, pp. 688-692, 2014.
- [6] M.-Y. Tsai & et al., "Surface properties of copper-incorporated diamond-like carbon films deposited by hybrid magnetron sputtering," *Ceramics International*, vol. 39, no. 7, pp. 8335-8340, 2013.
- [7] R. Bayón, A. Igartua, J. González & U. R. De Gopegui, "Influence of the carbon content on the corrosion and tribocorrosion performance of Ti-DLC coatings for biomedical alloys," *Tribology International*, vol. 88, pp. 115-125, 2015.
- [8] Y. Leng & et al., "Structure and properties of biomedical TiO₂ films synthesized by dual plasma deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 156, no. 1-3, pp. 295-300, 2002.
- [9] J. Chen & et al., "Blood compatibility and sp³/sp² contents of diamond-like carbon (DLC) synthesized by plasma immersion ion implantation-deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 156, no. 1-3, pp. 289-294, 2002.
- [10] A. Grill, "Diamond-like carbon: state of the art," *Diamond and Related Materials*, vol. 8, no. 2-5, pp. 428-434, 1999.
- [11] H. Fukui, J. Okida, N. Omori, H. Moriguchi & K. Tsuda, "Cutting performance of DLC coated tools in dry machining aluminum alloys," *Surface and Coatings Technology*, vol. 187, no. 1, pp. 70-76, 2004.
- [12] K. Bewilogua & D. Hofmann, "History of diamond-like carbon films—From first experiments to worldwide applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 242, pp. 214-225, 2014.
- [13] D. K. Rajak, A. Kumar, A. Behera & P. L. Menezes, "Diamond-like carbon (DLC) coatings: classification, properties, and applications," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 10, p. 4445, 2021.
- [14] ا. اسحاقی، ف. مجیری، ا. کرمی، و ا. ابراهیم‌زاده، "اثر اعمال نانو فیلم کربن شبه الماسی بر بازدهی سلول‌های خورشیدی سیلیکونی"، *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۹، شماره ۲، ص ۱۵-۹، ۱۳۹۴.
- [15] G. Dearnaley & J. H. Arps, "Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 7, pp. 2518-2524, 2005.

آزمون خوردگی با محلول SBF که آنالیزی درون‌تنی است، نشان داد درصد بازدارندگی از خوردگی پوشش ایجادشده پس از مدت ۱ هفته غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد برابر ۲۴/۴۰ می‌باشد. با توجه به آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی چگالی جریان خوردگی نسبت به زمان غوطه‌وری در مدت ۱، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت کاهش یافت و به معنی این است که سیستم تمایل کم‌تری به خوردگی دارد. DLC ایجادشده در مقایسه با تیتانیوم فاقد پوشش که دارای چگالی جریانی صعودی با گذشت زمان است، می‌تواند از زیرلایه در محیط اکسیدکننده درون‌تنی SBF محافظت کند. در آخر با توجه به کاهش تخلخل از ۱۰/۶۹ به ۱/۸۴ که به ترتیب به زمان‌های ۱ و ۱۶۸ ساعت تعلق دارند، لایه روئین که حدس زده می‌شود از جنس هیدروکسی آپاتیت بوده باشد، از ساعت اولیه غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن بر پوشش DLC ایجاد می‌شود و به‌مرور زمان به همگنی قابل قبولی می‌رسد.

۵- مراجع

- [1] P. B. Milan et al., "Copper-enriched diamond-like carbon coatings promote regeneration at the bone-implant interface," *Heliyon*, vol. 6, no. 4, 2020.
- [2] I. V. Branzoi, M. Iordoc, F. Branzoi, G. Rambu, and V. Marinescu, "Synthesis and characterization of high-voltage electrodeposited diamond-like carbon protective coating on TiAlV biomedical substrates," *Surface and Interface Analysis*, vol. 44, no. 8, pp. 1193-1197, 2012.
- [۳] ف. غروی و ع. افشار، "ارزیابی رفتار خوردگی تیتانیوم خالص تجارتي در محیط‌های شبیه‌سازی شده بدن با استفاده از تکنیک الکتروشیمیایی امپدانس (EIS)"، *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۲، شماره ۲، ص ۴۳-۵۰، ۱۳۸۷.
- [4] T. Das, D. Ghosh, T. Bhattacharyya & T. Maiti, "Biocompatibility of diamond-like nanocomposite thin films," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 18, pp. 493-500, 2007.

[25] W. He, R. Yu, H. Wang & H. Yan, "Electrodeposition mechanism of hydrogen-free diamond-like carbon films from organic electrolytes," Carbon, vol. 43, no. 9, pp. 2000-2006, 2005.

[۲۶] پ. حبیب‌زاده اصل ممقانی، "بررسی خواص تریبولوژی و زیست‌سازگاری پوشش کربنی الماس‌گون (DLC) ایجاد شده روی تیتانیوم به روش الکترولیز ولتاژ پائین"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۴۰۲.

[27] T. Falcade & et al., "Electrodeposition of diamond-like carbon films on titanium alloy using organic liquids: Corrosion and wear resistance," Applied Surface Science, vol. 263, pp. 18-24, 2012.

[28] S. Ramasamy & et al., "Magnetic hydroxyapatite nanomaterial-cyclodextrin tethered polymer hybrids as anticancer drug carriers," Materials Advances, vol. 2, no. 10, pp. 3315-3327, 2021.

۶- پی‌نوشت

- [1] Electrolytic Deposition (Electrodeposition)
- [2] Implants
- [3] Passive
- [4] Amorphous
- [5] Diamond-Like-Carbon
- [6] Physical Vapor Deposition
- [7] Chemical Vapor Deposition
- [8] Radio Frequency
- [9] Ion Beam Deposition
- [10] Pulsed Laser Deposition
- [11] Sputtering
- [12] Disk Diffusion
- [13] In vitro
- [14] In vivo
- [15] Disk Diffusion
- [16] Mueller-Hinton Agar (MHA)
- [17] Swab
- [18] Nyquist
- [19] Bode
- [20] Bode Phase
- [21] Warburg
- [22] Stern-Geary
- [23] Protection Efficiency

[16] K. Sreejith, J. Nuwad & C. Pillai, "Low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC)," Applied Surface Science, vol. 252, no. 2, pp. 296-302, 2005.

[17] Y. Namba, "Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution," Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 10, no. 5, pp. 3368-3370, 1992.

[18] Y.-g. Zhang & et al., "Electrodeposition and microstructure of Ni and B co-doped diamond-like carbon (Ni/B-DLC) films," Surface and Coatings Technology, vol. 405, p. 126713, 2021.

[19] N. Basman, R. Uzun, E. Gocer, E. Bacaksiz & U. Kolemen, "Electrodeposition of Si-DLC nanocomposite film and its electronic application," Microsystem Technologies, vol. 24, pp. 2287-2294, 2018.

[20] R. A. Ismail, A. M. Mousa & M. A. Hassan, "Critical methanol to ethanol volume ratio effect on the electrodeposition of DLC films," Optik, vol. 179, pp. 29-36, 2019.

[21] Q. B. Zhu, B. K. Xiang, Y. Yang, Z. S. Meng, S. J. Wang & D. W. Zuo, "Research on Synthesis of Diamond-like Carbon (DLC) Films with Assistance of Copper Ions by Electrodeposition Technique at Low Voltage," Advanced Materials Research, vol. 1053, pp. 351-356, 2014.

[22] R. Roy, B. Deb, B. Bhattacharjee & A. Pal, "Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route," Thin Solid Films, vol. 422, no. 1-2, pp. 92-97, 2002.

[23] H. Hassannejad, F. Bogani, M. Boniardi, A. Casaroli, C. Mele & B. Bozzini, "Electrodeposition of DLC films on carbon steel from acetic acid solutions," Transactions of the IMF, vol. 92, no. 4, pp. 183-188, 2014.

[24] H. Wang & et al., "Deposition of diamond-like carbon films by electrolysis of methanol solution," Applied Physics Letters, vol. 69, no. 8, pp. 1074-1076, 1996.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی اثر نانوگرافن کاهش یافته بر روی مقاومت شکست چسب در شرایط بارگذاری مود مرکب به وسیله

مدل ناحیه چسبان

یدالله بلغند^{۱*}، تاجبخش نوید چاخرلو^۲، حسن بیگلری^۳

مقاله پژوهشی

۱- مربی، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ارس، ایران.

۲- استاد، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مکانیک، دانشگاه تبریز، ایران.

۳- دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مکانیک، دانشگاه تبریز، ایران.

* yadollah_bolghand@yahoo.com

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۱۰	اثر افزودن نانو گرافن کاهش یافته بر استحکام شکست چسب آرال دیت ۲۰۱۵ مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا مشخصات مکانیکی نمونه‌های حجمی چسب و گرافن با درصد های ۰، ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ توسط آزمون کشش با دستگاه Zwick به دست آمد. با استفاده از آزمون های DCB و ENF انرژی شکست چسب و گرافن در درصد های ۰، ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ محاسبه گردید. نمونه های آزمایشی از جنس PMMA ساخته شد و سپس به هم چسبانده شدند. حالات بارگذاری مختلف با استفاده از قید و بست آرکان اصلاح شده مورد آزمایش قرار گرفت. اثر افزودن نانو گرافن کاهش یافته به ترکیب چسب با استفاده از چهار نسبت وزنی مختلف گرافن شامل ۰، ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ درصد بررسی شد. نمونه های آزمایشی آزمون عملی گردید، نتایج به دست آمده از آزمایش های عملی نشان داد که استفاده از گرافن کاهش یافته ۰/۵٪ وزنی، در نیروهای بالاتری گسیختگی رخ داد. بیشترین نیروی گسیختگی، بین نمونه های با همان مقدار گرافن ۰/۵٪ وزنی، برای شرایط بارگذاری مود II به دست آمد. نتایج تجربی با نتایج مدل المان محدود در نرم افزار Abaqus مقایسه شد. بررسی لایه شکست چسب نشان می دهد که وجود نانوگرافن کاهش یافته در چسب تا حدودی مانع رشد ترک شده و این پدیده باعث افزایش مقاومت گسیختگی چسب در تمام مودهای شکست گردیده است.

Investigating the Effect of Reduced Nano Graphene on Adhesive Fracture Resistance under Mixed Mode Loading Conditions Using the Adhesive Zone Mode

Yadollah Bolghand^{1*}, Tajbakhsh Navid Chakherlou², Hassan Biglari³

1- Instructor, Department of Mechanic Engineering, Aras Branch, Islamic Azad University, Iran.

2- Full Professor, Department of Mechanics Engineering, University of Tabriz, Iran.

3- Associate professor, Department of Mechanics Engineering, University of Tabriz, Iran.

* yadollah_bolghand@yahoo.com

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Mix Mode Fracture

Cohesive Zone Model

Nano Graphene

Fracture Strength.

Abstract

The effect of adding graphene was studied on the fracture strength of the Araldite adhesive. First, the mechanical characteristics of adhesive and graphene with percentages of 0, 0.25, 0.5 and 1 were obtained by bulk specimens. Using DCB and ENF tests, the fracture energy of adhesive and graphene was calculated in percentages of 0, 0.25, 0.5 and 1. Experimental specimens were made of PMMA and then were bonded using a thin adhesive layer. Different loading modes were created by using the modified Arcan fixtures. Effect of adding graphene in the adhesive layer was studied by using four different weight ratio of graphene including 0, 0.25, 0.5 and 1 percent. The results achieved suggested the use of 0.5% wt. of graphene for achieving the highest fracture force for the experimental specimens. The highest fracture force, between the specimens with the same amount of graphene, was obtained for pure mode II loading condition. Examining the fracture behavior of the adhesive layer showed that by adding reduced Nano graphene to the adhesive, the fracture resistance of the adhesive increases in all failure modes due to the presence of reduced Nano graphene and preventing it from propagating cracks.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Yadollah Bolghand, Tajbakhsh Navid Chakherlou, Hassan Biglari, Investigating the Effect of Reduced Nano Graphene on Adhesive Fracture Resistance under Mixed Mode Loading Conditions Using the Adhesive Zone Mode, New Process in Material Engineering, 2024, 18(3), 17-28.

۱- مقدمه

در حال حاضر افزایش استحکام گسیختگی اتصالات و کاهش وزن آنها یکی از پارامترهای مهم در مرحله طراحی یک سازه مکانیکی از قبیل سازه های هوایی، صنعت ماشین و... است [۱].

اتصالات چسبی به عنوان یک نوع خاص از تکنیک های اتصال به طور گسترده ای برای اتصال انواع مختلف مواد استفاده شده است [۲]. اتصالات چسبی دارای ویژگی های بسیار بهتری از جمله کار ساده تر، استحکام بالاتر، عمر خستگی بیشتر و مقاومت در برابر خوردگی بهتر در مقایسه با اتصال پیچی، اتصال پرچ شده و اتصال جوشی هستند [۳]. با این حال، اتصالات چسب ممکن است در طول سرویس خود با شرایط بارگذاری متفاوتی مانند بارگذاری استاتیکی، خستگی و ضربه مواجه شوند [۴]. برای تغییر مکانیسم انتشار ترک در چسب و بهبود رفتار شکست چسب ها، نانوذرات مختلفی با هندسه و مواد مختلف به چسب ها اضافه شده است [۵]. مطالعات زیادی در مورد اثرات افزودن نانوذرات در چسب ها انجام شده است. زمانی و همکاران رفتار خمشی چهار نقطه ای اتصالات چسب تک لایه را بررسی کردند [۶]. جوجی بابو و همکاران^۱ [۷] کوپلیمرهای گرافن و سه بلوک را برای افزایش استحکام برشی لایه اتصالات چسب اضافه کردند. افزودن نانوذرات به چسب اپوکسی منجر به افزایش ۱۲۹٪ مقاومت برشی لایه در مقایسه با اپوکسی اصلاح نشده شد. گوپتا و شوکلا^۲ [۸] استحکام برشی اتصالات تک لایه آلایژ آلومینیوم را که با دو نانوذره مختلف از جمله نانوالومینای کروی و نانوالومینای میله ای شکل متصل شده و تقویت شده اند، مورد مطالعه قرار دادند. استحکام برشی استاتیکی و دینامیکی اتصالات حاوی نانوالومینای کروی در مقایسه با چسب خالص و نانوچسب های حاوی نانوالومینای میله ای بیشتر بود. راثو و همکاران^۳ [۹] چقرمگی شکست حالت I چسبده های کامپوزیت چسبده را با استفاده از نانولوله کربنی و گرافن افزایش داد. نتایج آزمایش نشان داد که هیبرید ۷۵/۰٪ وزنی MWCNTs/GNPs (۱:۴) در مقایسه با چسب خالص بالاترین اثر سخت کنندگی را با ۲۸۶٪ بهبود

داشت. مدل سازی ناحیه چسبان به طور گسترده به عنوان یک روش قدرتمند برای تجزیه و تحلیل شروع و انتشار لایه لایه در اتصالات چسبده تحت شرایط بارگذاری مختلف از جمله بارهای ضربه ای کششی [۱۰]. به هر حال اتصالات چسبی دارای معایبی نیز از قبیل عیوب ساختاری حاصل از سطح، هندسه، محیط و پارامترهای تولیدی که بر روی استحکام گسیختگی تأثیر دارند و مطالعات زیادی برای تکنیک بهبود هندسه اتصال جهت کاهش پیک تنش بر لایه های چسب محل اتصال انجام یافته است [۱۶-۱۱]. توسط داسیلوا و همکاران^۴ [۱۷] روش های زیادی بر اساس بهبود پارامترهای هندسی جهت افزایش استحکام گسیختگی چسب در اتصال انجام یافته است. اضافه کردن نانو مواد به چسب، روش جدید برای افزایش استحکام گسیختگی چسب در یک دهه گذشته است [۱۸]. گیکاس و همکاران^۵ [۱۹] اثر افزودن کسر وزن کمی از نانولوله های کربن چند جداره در یک چسب پلیمری را بررسی کرده اند. آنها به این نتیجه رسیدند که با افزودن نانولوله های کربنی به عنوان مواد افزودنی در چسب معمولی هوافضا، رفتار چسبندگی به طور قابل توجهی افزایش می یابد [۲۰]. نانوگرافن به عنوان یک نانو مواد دوبعدی که دارای استحکام بالا همانند نانولوله های کربنی و کم هزینه همانند نانو رس معرفی شده است [۲۱]. گرافن، ساختاری دو بعدی و تک لایه از اتم های کربن است که چینش اتم ها در کنار هم ساختاری لانه ی زنبوری به وجود آورده است که از آن جمله می توان به رسانش، هدایت الکتریکی بالا و تحرک بسیار زیاد الکترون در دمای اتاق، هدایت حرارتی استثنائی و خواص مکانیکی فوق العاده ی آن (مدول یانگ ۱TPa و مقاومت نهایی ۱۳۰ گیگاپاسکال) و بسیاری از خواص دیگر که در ادبیات فن گزارش شده است اشاره کرد [۲۲]. گرافن اکساید کاهش یافته نانوماده دو بعدی کربنی است که به صورت تک لایه از گرافن اکساید حاصل می گردد و با ساختار شش ضلعی و کریستالی است که گروه های اکسیژن بر روی آن قرار دارد. این ماده به دلیل وجود گروه های فعال سطحی زیاد و به هم ریختن ساختار اصلی گرافنی، دارای رسانایی الکتریکی کم اما قابلیت عامل دار شدن با انواع

جدول ۱- مشخصات چسب آرالدیت ۲۰۱۵ طبق کاتالوگ سازنده.

ویژگی (واحد)	مقدار
مدول الاستیک (گیگاپاسکال)	۱/۸۵
ضریب پواسون	۰/۳۳
استحکام کششی (مگاپاسکال)	۲۲
مدول برشی (گیگاپاسکال)	۰/۵۶
استحکام برشی (مگاپاسکال)	۱۸

۲-۲- آماده سازی چسب با گرافن

چسب اپوکسی آرالدیت ۲۰۱۵ از نوع چسب های دو جزئی شامل رزین و هاردنر می باشد که به نسبت ۵۰ درصد وزنی مخلوط و در کوره بازپخت می شود. جهت به دست آوردن خواص مکانیکی این چسب علاوه بر کاتالوگ چسب، ابتدا مطابق استاندارد ASTM D638 نمونه های حجمی چسب با گرافن (۰/۲۵، ۰/۵، ۱ درصد وزنی چسب) و بدون گرافن آماده شد. برای بررسی نمونه های حجمی شامل تأثیر نانوغرافن بر بهبود خواص مکانیکی چسب (مدول یانگ و استحکام کششی) از هر درصد وزنی مختلف (۰/۲۵ درصد، ۰/۵ درصد و ۱ درصد) ۳ نمونه با نانو (مجموع ۹ نمونه حجمی) و ۳ نمونه حجمی بدون نانو برای هر آزمایش کشش ساخته شد. برای آماده سازی چسب با درصد های مختلف گرافن (۰/۲۵، ۰/۵، ۱ درصد)، ابتدا گرافن را بر اساس وزن چسب مصرفی با ترازویی با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن کرده و طبق شکل (۲) سپس در ظرف مخصوص طراحی و ساخته شده از جنس پلی آمید و ساچمه های تنگستن کارباید (از ظرف و ساچمه فولادی به دلیل انتقال ناخالصی استفاده نگردید).



شکل (۲): ظرف مخصوص طراحی و ساخته شده از جنس پلی آمید جهت اختلاط رزین با گرافن.

مولکول های شیمیایی و زیستی را به میزان بالایی دارد و این امکان را به ما می دهد که با انواع پیوندهای الکترواستاتیک و کووالانسی صفحات را به پلیمرها یا مواد دیگری، پیوند بزیم [۲۳]. گواداگو و همکاران^۶ [۲۴] عملکرد مکانیکی و مورفولوژی چسب های ساختمانی که با افزودن نانوغرافن بهبود یافت، بررسی کردند. دآسیلوا-نتو و همکاران^۷ [۲۵] اثر افزودن گرافن بر چسب ویسکوزیته پایین مورد مطالعه و نشان داده اند که اتصالات با چسب اصلاح شده نشان می دهد دارای استحکام برشی لبه ای بالاتر است. وجه اشتراک این مقاله با تحقیقات مشابه، افزودن یک نانوماده به چسب جهت افزایش خواص چسب بر اساس صرفاً بهبود خواص فیزیکی نانو ماده است و وجه تمایز و نوآوری این پژوهش با کارهای قبلی، علاوه بر بهبود خواص فیزیکی چسب، ایجاد پیوندهای شیمیایی الکترواستاتیک و کووالانسی صفحات نانو گرافن کاهش یافته با ترکیب شیمیایی چسب بر پایه اپوکسی است که بر روی مقاومت گسیختگی چسب در اتصال لب به لب در شرایط بارگذاری مود مرکب بررسی گردید.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد

طبق فلو چارت شکل (۱) مراحل پژوهش انجام یافت و جنس نمونه مورد استفاده در آزمون های کشش از پلی متیل متا اکریلیت بوده و چسب دو جزئی آرالدیت ۲۰۱۵ یک چسب دو جزئی نرم با مشخصات جدول (۱) است که برای اتصالات فلزات، پلاستیک ها و اکثر سطوح دیگری که ممکن است در معرض رطوبت قرار گیرند، مناسب می باشد. این چسب از نظر استحکام، قدرت چسبندگی، دوام و مقاومت بسیار قوی می باشد و زمان پخت بالایی دارد.



شکل (۱): فلو چارت مراحل آماده سازی نمونه و انجام آزمون.

۳-۲- آزمایش‌های تجربی

نمونه‌های حجمی ۱ تهیه شده از چسب جهت انجام آزمایش کشش در دستگاه کشش Zwick با لودسل دارای دقت ۰/۰۱ نیوتون در شرایط محیطی استاندارد آزمایشگاه مقاومت مصالح دانشکده مکانیک دانشگاه تبریز قرار گرفت و جهت تأثیر گرافن در درصد‌های وزنی مختلف بر خواص مکانیکی چسب، با سرعت حرکت ۱mm/min پیشانی فک دستگاه مطابق استاندارد تحت آزمون کشش به صورت عملی مطابق شکل (۶) قرار گرفت.



شکل (۶): آزمایش کشش نمونه‌های حجمی چسب.

۴-۲- بررسی سطح شکست نمونه‌ها با SEM و TEM

ابتدا از سطوح شکست نمونه‌های حجمی چسب با گرافن ۰/۵ درصد و بدون گرافن با دستگاه میکروسکوپ الکترونیک روبشی (SEM) تصاویری در ابعاد مختلف و مناسب تهیه گردید و سپس جهت مشخص شدن مورفولوژی چسب خالص و چسب با ۰/۵ درصد گرافن، ابتدا به صورت پودر به وسیله دستگاه ارتعاش صوتی در استون پخش یکنواخت گردیده و سپس توسط دستگاه TEM با مارک LEO 906 و قدرت ۱۲۰ کیلووات مورفولوژی نمونه‌ها در دانشکده مکانیک دانشگاه تبریز مورد بررسی قرار گرفت.

۵-۲- آنالیز عددی المان محدود و آزمایش‌های

تجربی جهت مدل سازی منطقه چسبان (CZM)

مدل منطقه چسبان بیانگر هیچ ماده فیزیکی‌ای نیست، بلکه نیروهای چسبندگی را نشان می‌دهد که وقتی عناصر ماده از هم جدا می‌شوند، رخ می‌دهد. هنگامی که سطوح (شناخته شده به عنوان سطوح چسبیده) جدا می‌شوند، کشش تا رسیدن به مقدار حداکثر افزایش یافته و پس از آن به صفر می‌رسد که در نهایت منجر به جدایی کامل

سپس طبق شکل (۳) در دستگاه بال میل چسب با رزین اپوکسی به مدت ۳ ساعت با ۳۰۰ دور در دقیقه به خوبی مخلوط گردید.



شکل (۳): دستگاه بال میل جهت اختلاط رزین با گرافن.

سپس پس از تهیه مخلوط همگن رزین با گرافن با درصد مشخص، به مخلوط حاصل هاردنر اضافه گردید و در دستگاه ارتعاش صوتی در فرکانس ۴۸۰ هرتز به مدت ۱۰ دقیقه جهت مخلوط همگن هاردنر به مخلوط رزین- گرافن طبق شکل (۴) در دانشکده مکانیک دانشگاه تبریز ارتعاش یافت.



شکل (۴): ارتعاش صوتی مخلوط رزین-هاردنر- نانوگرافن.

چسب با نانوگرافن با درصد‌های ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ و بدون گرافن در داخل قالب نمونه‌های حجمی ریخته‌گری شده است و سپس نمونه‌ها جهت پخت به مدت ۳۵ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد مطابق با شکل ۵ در کوره باز پخت حرارت داده شد.



شکل (۵): پخت نمونه چسب در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد.

شکل (۸): فشار یکنواخت به نمونه‌ها برای ایجاد ضخامت ۰/۲ میلی‌متری.

برای به دست آوردن پارامترهای منطقه چسبان از روش CBBM استفاده گردید. دمورا و پینتو^۸ با توسعه یک طرح ساده توانست پارامترهای CZM را در اتصالات چسبی در مودهای I و II به دست آورد [۲۶]. تکنیک پردازش تصویر برای اندازه‌گیری طول ترک و فاصله باز شوندگی ترک استفاده گردید. برای این منظور نقاط سیاه با فاصله‌های مشخص روی هر یک از نمونه‌ها طبق شکل (۹) جاگذاری شد.



شکل (۹): نقاط سیاه برای اندازه‌گیری فاصله باز شوندگی ترک

۲-۸- نحوه تعیین مقدار انرژی آزاد شده از نتایج آزمون‌های DCB و ENF

قبل از مدل‌سازی اجزای محدود، لازم بود پارامترهای چسبنده برای مواد چسب آراالدیت ۲۰۱۵ مشخص شود. پارامترهای نرخ آزادسازی انرژی کرنش برای چسب خالص و نانو تقویت شده به ترتیب با انجام آزمایش‌های DCB و ENF تعیین شد. مقدار نرخ انرژی رها شده از منحنی‌های بار-جابجایی برای درصد‌های مختلف گرافن از رابطه (۱) به دست می‌آید [۲۶]:

$$G_{IC} = \frac{12P^2}{E_f B^2 h} \left(\frac{a_e^2}{h^2} + \frac{1+v}{5} \right) \quad (1)$$

در رابطه بالا P نیروی اعمال شده به نمونه، B پهنای نمونه، h ارتفاع نمونه، v ضریب پواسون، مدول خمشی نمونه که از رابطه‌های (۲) و (۳) به دست می‌آید [۲۶]:

سطوح می‌شود. تغییر در کشش و رابطه آن با جابه‌جایی بر روی یک منحنی ترسیم می‌شود و منحنی کشش-جابجایی نامیده می‌شود. مساحت زیر این منحنی برابر با انرژی موردنیاز برای جدایش است. در این تحقیق لایه چسبی با استفاده از المان‌های مدل منطقه چسبان (CZM)، با استفاده از قانون کشش و جدایش ۳ دو خطی ۴ یا مثلثی شکل مدل شد. برای شبیه‌سازی با استفاده از CZM، مقدار انرژی شکست و کشش در مودهای I و II تعیین گردید. مقدار انرژی شکست بحرانی G_{IIC} و G_{IIC} از آزمون‌ها و نمونه‌های آزمون DCB در مد اول و ENF در مد دوم به دست آمد؛ و سپس مدل‌سازی سه بعدی انجام یافت.

۲-۶- آماده‌سازی نمونه‌های آزمون DCB و ENF

عملیات آماده‌سازی نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM D1780 انجام یافت. مخلوط چسب-گرافن به سطح نمونه‌ها مطابق شکل (۷) اعمال گردید.



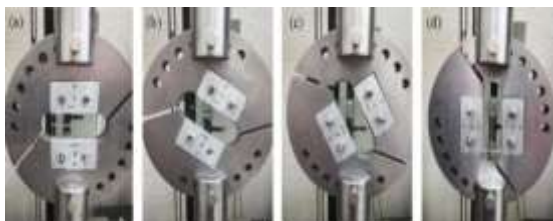
شکل (۷): اعمال مخلوط چسب-گرافن به سطح نمونه‌ها.

۲-۷- آماده‌سازی و انجام آزمون DCB و ENF

دو قطعه نمونه به وسیله قید و بست مخصوصی بر روی هم مونتاژ گردیدند و مطابق شکل (۸) یک فشار یکنواخت به نمونه‌ها برای ایجاد ضخامت ۰/۲ میلی‌متری ضخامت ثابت و یکنواخت، اعمال گردید. سپس چسب اضافه توسط کاتر برش خورده و عملیات پخت نمونه در کوره به مدت ۳۵ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام یافت.



برای تثبیت صفحات PMMA به قید و بست آرکان پیچ شدند.



شکل (۱۰): پیکربندی‌های فیکسچر آرکان، (الف) مد اصلی I، (ب) مد مرکب (۳۰ درجه)، (ج) مد مرکب (۶۰ درجه)، (د) مد اصلی II.

۱۰-۲- مدل سازی سه بعدی شکست با استفاده از

مدل المان محدود

یک مدل سه بعدی کامل در شبیه سازی FE برای اندازه گیری بار شکست نمونه های PMMA متصل شده مطابق با شکل (۱۱) اجرا شد. المان های ناحیه چسبان از جمله چهار وجهی درجه دوم C3D10 و شش وجهی خطی C3D8R به ترتیب برای مش بندی آرکان و نمونه با تعداد ۳۶۷۸۵۲ المان برای همگرایی در نرم افزار Abaqus استفاده شده است. برای مدل سازی لایه چسب از تکنیک استفاده از سطح چسبان با ضخامت صفر با توسعه یک مدل المان محدود شبیه سازی شد. یک قانون جداسازی کشش دوخطی برای شبیه سازی پاسخ های حالت اصلی I، مد مرکب I/II و حالت اصلی II در سطوح چسبنده استفاده شد. شروع آسیب با استفاده از معیار حداکثر تنش اسمی در نظر گرفته شده است. در مرحله بعد، انتشار ترک با استفاده از معیار قانون توان درجه دوم مدل سازی شد. پارامترهایی از جمله کشش ترک خوردگی و انرژی شکست برای شروع آسیب و انتشار آسیب در نظر گرفته شد. خواص مواد الاستیک صفحات PMMA، $E = 2.65 \text{ GPa}$ و $\nu = 0.35$ در نظر گرفته شد. رفتار ارتجاعی نیز برای مواد فولادی قید و بست آرکان در نظر گرفته شد و پارامترهای مواد برابر و برای قید و بست آرکان اجرا شدند. برای تثبیت چرخش قید و بست آرکان، تمام DOF ها برای سوراخ های پایین فیکسچر آرکان ثابت شدند و جابجایی عرضی فقط برای سوراخ های بالایی قید و بست آرکان اعمال شد.

$$E_f = \frac{8(a_0 + \Delta)}{C_0 B h} \left(\frac{(a_0 + \Delta)^2}{h^2} + \frac{3(1 + \nu)}{5} \right) \quad (2)$$

در رابطه (۳)، E مدول یانگ، a_0 طول ترک پیش فرض، a طول ترک واقعی، a_e طول ترک معادل است که مقدار آن به راحتی از رابطه (۴) به دست می آید [۲۶]:

$$\frac{8a_e^3}{E_f B h^3} + \frac{24(1 + \nu)a_0}{5E_f B h} - \frac{8a}{E B h} \left(\frac{a^2}{h^2} + \frac{3(1 + \nu)}{5} \right) = 0 \quad (4)$$

$$a_e = a + \Delta a_{FPZ} = \left[\frac{C_{corr}}{C_{corr}} a_0^3 + \frac{2}{3} \left(\frac{C_{corr}}{C_{corr}} - 1 \right) L^3 \right]^{\frac{1}{3}}$$

مراحل شبیه به مراحل بالا برای به دست آوردن انرژی بحرانی رها شده در مود II با استفاده از آزمون های ENF به دست آمد. نمودارهای P- δ با استفاده از رابطه (۵) به دست آمد [۲۶].

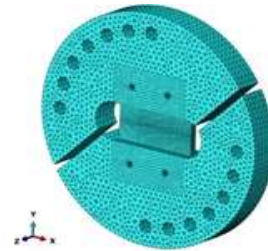
$$G_{IIC} = \frac{9p^2 \dot{a}_e^2}{16B^3 h^3 E_f'} \quad (5)$$

۹-۲- قید و بست آرکان اصلاح شده

آزمایش های شکست برای حالت های مختلف از جمله مد I، مد II و بارگذاری مد مرکب با استفاده از یک قید و بست آرکان اصلاح شده انجام شد. شماتیک قید و بست آرکان در شکل (۱۰) نشان داده شده است. قید و بست آرکان از فولاد با استحکام بالا CK45 با ضخامت کامل ۲۰ میلی متر ساخته شده است. سوراخ های مختلف با فواصل ۱۵ درجه در هر قسمت از قید و بست آرکان ایجاد شد تا شرایط بارگذاری متفاوتی را برای حالت های مختلف شکست فراهم کند. یک حفره مستطیلی با عرض ۶۰ میلی متر و ارتفاع ۹۰ میلی متر در وسط قید و بست آرکان برای قرار دادن نمونه های آزمایش شکستگی بریده شد. عمق حفره ۱۲/۵ میلی متر بود. نمونه های شکست از مواد PMMA در حفره قرار داده شد و دو صفحه فولادی با ضخامت ۷/۵ میلی متر در قسمت بیرونی PMMA



شکل (۱۲): آزمون کشش نمونه‌های حجمی.

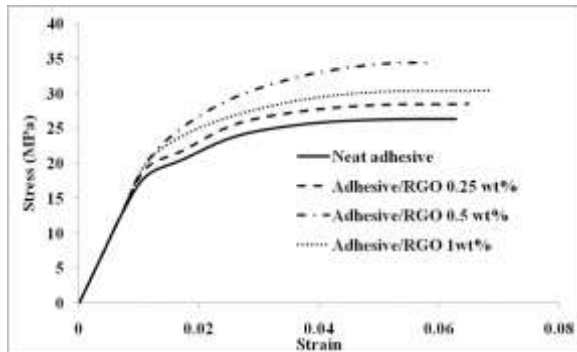


شکل (۱۱): نمای ایزومتریک عناصر مدل اجزای محدود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص مکانیکی نمونه‌های حجمی چسب

نمونه حجمی تهیه شده از چسب جهت انجام آزمایش کشش در دستگاه کشش قرار داده شد و با سرعت ۱ mm/min مطابق استاندارد و تحت آزمون کشش طبق شکل (۱۲) قرار گرفت. شکل (۱۳) نمودار تنش کرنش چسب با گرافن ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ درصد وزنی چسب و بدون گرافن حاصل از آزمون کشش را نشان می‌دهد. خواص مکانیکی مهم از جمله مدول یانگ، تنش تسلیم و استحکام نهایی چسب با گرافن ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ درصد وزنی چسب و بدون گرافن که از آزمایش کشش طبق جدول (۲) استخراج گردید، نتایج نشان داد که نمونه‌ها با ۰/۵ درصد وزنی گرافن بیشترین استحکام کششی را از خود نشان می‌دهند که حدود ۳۰ درصد از استحکام کششی چسب خالص بیشتر است و این امر به علت پیوندهای الکترواستاتیک و کووالانسی صفحات نانو گرافن کاهش یافته با ترکیب چسب است که سبب تقویت پیوند مابین ترکیبات چسب گردیده است و نتایج شکل (۱۳) بیانگر این است با افزایش درصد وزنی گرافن از ۰/۵ درصد به ۱ درصد، استحکام نهایی کشش ۱۳ درصد کاهش می‌یابد و این پدیده می‌تواند ناشی از تراکم ذره‌های نانو گرافن در مابین پیوندهای چسب با نانو گرافن باشد که نتوانسته‌اند با ترکیبات چسب پیوند ایجاد نمایند و همانند یک حفره، نابجایی و ناخالصی در داخل چسب باعث ایجاد تمرکز تنش شده است.



شکل (۱۳): نمودار تنش کرنش.

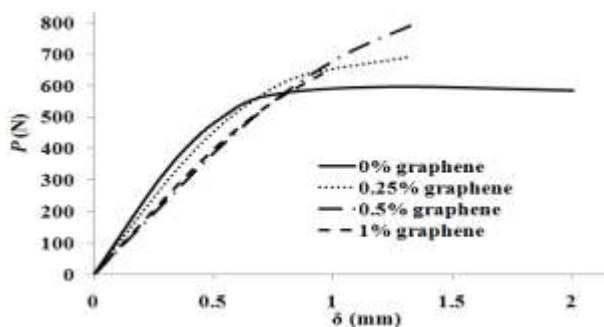
جدول (۲): نام گذاری نمونه‌های حجمی به همراه متغیر و ثوابت.

نام گذاری نمونه‌های حجمی	میزان سرعت ثابت آزمون کشش	تنش نهایی (Mpa)	مدول یانگ (Mpa)
خالص	۱ mm/min	۲۴/۸	۱۱۳۶
۰/۲۵	۱ mm/min	۲۶/۷	۱۲۰۴
۰/۵	۱ mm/min	۳۴/۶	۱۴۹۶
۱	۱ mm/min	۳۰/۲	۱۲۹۸

۳-۲- سطوح شکسته پس از آزمایش‌های کششی

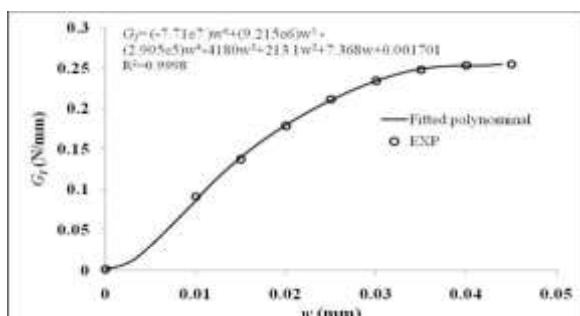
نیروهای کششی بر روی نمونه‌های آزمایشی در شرایط استاندارد محیطی در آزمایشگاه مقاومت مصالح دانشکده مکانیک دانشگاه تبریز تا زمانی که جدایی کامل بین صفحات PMMA رخ بدهد اعمال شد. برای مقایسه بهتر بین سطوح شکسته چسب خالص و تقویت شده با نانو، برخی از تصاویر SEM پس از آزمایش‌های عملی مطابق شکل (۱۴) گرفته شد. نتایج بررسی تصاویر SEM نشان داد که مورفولوژی فیلم چسب تقویت شده با گرافن بسیار متفاوت از چسب خالص بود. این به دلیل وجود نانو گرافن متعدد در ترکیب چسب‌های تقویت شده با نانو گرافن بود. علاوه بر تصاویر SEM، برخی از تصاویر TEM برای مطالعه

مراحل شبیه به مراحل بالا برای به دست آوردن انرژی بحرانی رها شده در مود II با استفاده از آزمون‌های ENF به دست آمد و نمونه‌های ENF آزمون عملی گردیدند و نتایج داده‌های آزمایش‌های عملی را به صورت منحنی‌ها در شکل (۱۷) درج گردیده است.



شکل (۱۷): منحنی‌های نتایج آزمون نمونه‌های ENF.

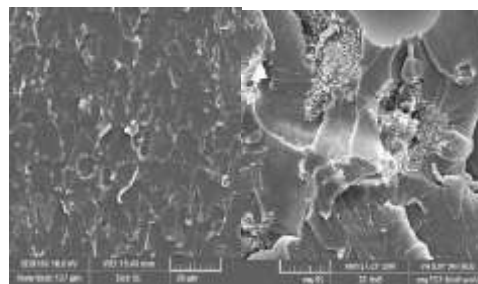
شکل (۱۸) منحنی G_I - w را که از نتایج آزمایش‌های نمونه‌های DCB به دست آمده نمایش می‌گذارد. منحنی σ - w که مربوط به قانون منطقه چسبان است می‌توان با استفاده از معادله ارائه شده در شکل به دست آورد.



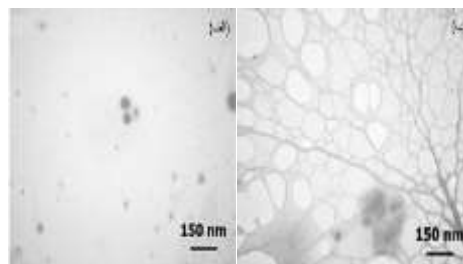
شکل (۱۸): منحنی G_I - w را که از آزمایش‌های نمونه‌های DCB با برازش پلی نامینال ۶ درجه.

شکل (۱۹) مقدار شکست کششی ۵ که با استفاده از رگرسیون خطی با روند خط بر روی داده‌های موجود نشان می‌دهد.

مورفولوژی چسب خالص و نانو تقویت شده طبق شکل (۱۵) گرفته شد. نتیجه مقایسه بیانگر این است که وجود ذرات گرافن مانعی برای انتشار ترک در مواد چسبنده ایجاد کرده است و در نتیجه استحکام گسیختگی لایه چسب افزایش یافته است.



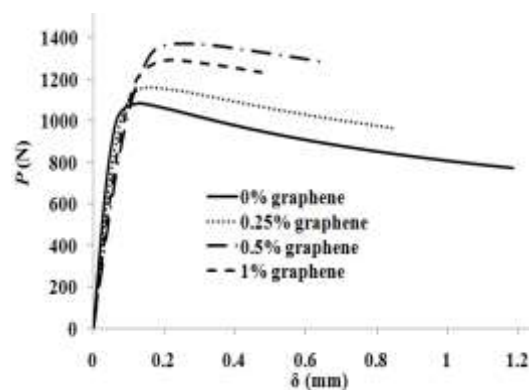
شکل (۱۴): تصاویر SEM: الف) چسب خالص و ب) چسب با نانو.



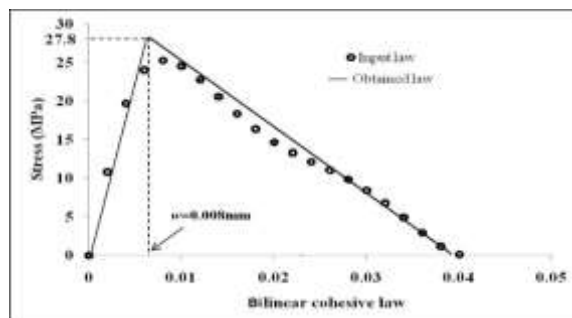
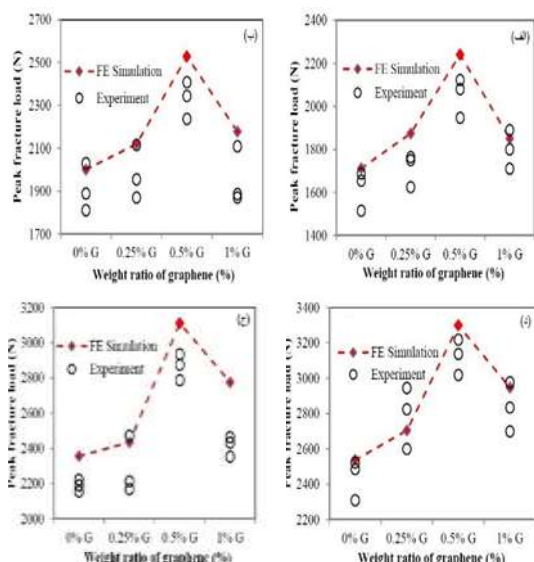
شکل (۱۵): تصاویر TEM از: الف) چسب خالص و ب) چسب با نانو.

۳-۳ پارامترهای منطقه چسبنده با نتایج آزمون‌های DCB و ENF

از نمونه‌های DCB و ENF جهت برآورد مقدار نرخ انرژی کرنشی در مد اول، دوم استفاده گردید، نمونه‌های DCB آزمون عملی گردیدند و نتایج داده‌های آزمایش‌های عملی را به صورت منحنی‌ها در شکل (۱۶) درج گردیده است.



شکل (۱۶): منحنی‌های نتایج آزمون نمونه‌های DCB



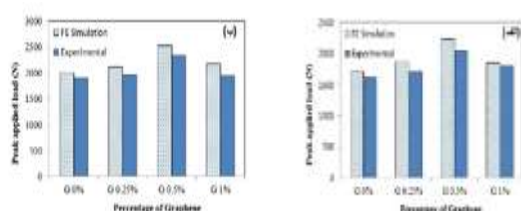
شکل (۱۹): قانون ناحیه چسبان دو خطی.

شکل (۲۰): پراکندگی داده‌ها برای اوج بار شکست: الف) مد اصلی I، ب) مود مرکب (۳۰ درجه)، ج) مود مرکب (۶۰ درجه) و د) مد اصلی

II

۳-۵- اثرات نسبت وزنی مختلف گرافن

با توجه به نتایج شکل (۲۱) بار اعمال شده نهایی با افزایش نسبت وزنی گرافن تا ۰/۵٪ افزایش یافت. افزایش نسبت وزن گرافن به ۱٪ میزان بار شکست را بهبود نمی‌بخشد. به این معنی که بهترین عملکرد در برابر رفتار شکست برای نمونه‌هایی با ۰/۵٪ وزنی رخ داد؛ زیرا وقتی نوک ترک با نانو گرافن روبرو شد، انتشار ترک متوقف شد و این امر به علت پیوندهای الکترواستاتیک و کووالانسی صفحات نانو گرافن کاهش یافته با ترکیب چسب است که سبب تقویت پیوند مابین ترکیبات چسب گردیده است و با افزایش درصد وزنی گرافن از ۰/۵ درصد به ۱ درصد، بار شکست را بهبود نمی‌بخشد و این پدیده می‌تواند ناشی از تراکم ذره‌های نانوگرافن کاهش یافته در مابین پیوندهای چسب با نانوگرافن باشد که نتوانسته‌اند با ترکیبات چسب پیوند ایجاد نمایند و همانند یک حفره، نابجایی و ناخالصی در داخل چسب باعث ایجاد تمرکز تنش شده است.



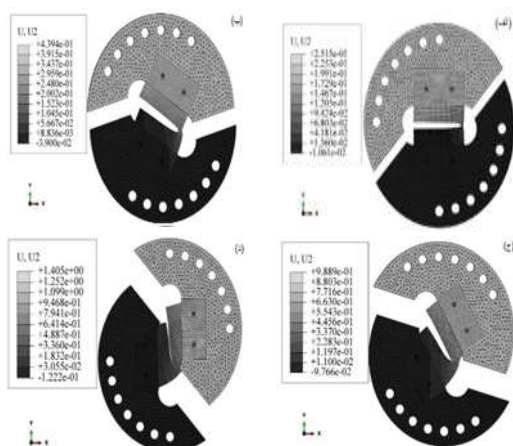
جدول (۳) بیانگر مقدار نرخ انرژی بحرانی آزاد شده برای نمونه‌ها با درصد مختلف وزنی گرافن که از آزمون‌های DCB و ENF به دست آمده است. همان‌طور که از جدول مشهود است مقدار نرخ انرژی بحرانی با افزایش میزان گرافن افزایش پیدا می‌نماید. همچنین این جدول مقدار گسیختگی کششی را که در شبیه‌سازی عددی برای مدل‌سازی گسیختگی لایه چسب از آن استفاده گردیده است، نشان می‌دهد.

جدول (۳): مقدار نرخ انرژی بحرانی رها شده برای نمونه‌ها با درصد مختلف وزنی نانوگرافن کاهش یافته.

گرافن کاهش یافته percent (%)	G_{IC} (N/mm ²)	G_{IIC} (N/mm ²)	Tripping traction
0	0.25 ± 0.04	2.61 ± 0.25	22.5/16.3
0.25	0.28 ± 0.05	2.95 ± 0.27	23.87/17.44
0.5	0.40 ± 0.04	4.50 ± 0.32	28.53/20.96
1	0.38 ± 0.07	4.6 ± 0.45	24.51/18.73

۳-۴- اعتبارسنجی نتایج FEM در برابر نتایج تجربی

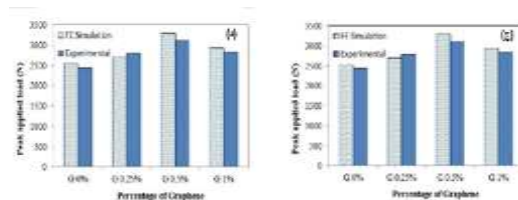
نتایج مدل المان محدود با خروجی‌های تجربی مقایسه شد. پراکندگی بار شکست تجربی در مقایسه با خروجی‌های عددی در شکل (۲۰) نشان داده شده است. طبق شکل (۲۰) بارهای شکست پیش‌بینی شده با شبیه‌سازی FE در بیشتر موارد بیشتر از بارهای شکست تجربی بود. ناسازگاری بین خروجی‌های عددی و تجربی می‌تواند به دلیل هندسه، مواد و شرایط بارگذاری رخ دهد.



شکل (۲۳): جابجایی عرضی (mm) برای مشاهده انتشار ترک در نمونه‌های آزمایشی با مقیاس ۱:۲۵: (الف) مد اصلی I، (ب) مد مرکب (۳۰ درجه)، (ج) مد مرکب (۶۰ درجه) و (د) مد اصلی II.

۴- نتیجه گیری

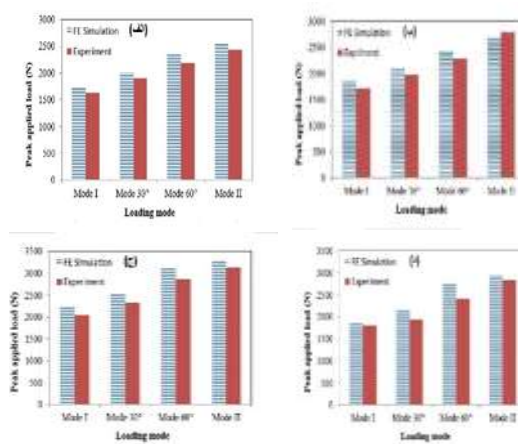
در این پژوهش ابتدا تأثیر افزایش درصد‌های مختلف وزنی نانو گرافن کاهش یافته بر خواص مکانیکی اتصالات چسبی پایه اپوکسی آرالدیت ۲۰۱۵ با آزمایش‌های عملی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مورفولوژی نمونه‌ها تصاویر TEM نشان سطوح خاکستری همگن برای چسب خالص نشان می‌دهد. با این حال، نوارهای تاریک ورق‌های گرافن با وضوح قابل توجه در عکس چسب- گرافن قابل مشاهده است. تصاویر SEM از سطوح شکسته نمونه چسب خالص و چسب- گرافن ارائه شده است. این تصاویر نشان می‌دهد که مخلوط کردن گرافن تا حد زیادی تغییر مورفولوژی فیلم چسب- گرافن همراه است. این تغییرات منجر به افزایش انرژی مورد نیاز برای ایجاد یک سطح شکسته بزرگ‌تر در قطعات چسب- نانو گرافن شد. نتایج حاصل از آزمون‌های مکانیکی نشان داد که مدول یانگ با افزایش میزان با ۰/۵ درصد وزنی گرافن حدود ۲۵ درصد افزایش می‌یابد. مقاومت نهایی نمونه حجمی با ۰/۵ درصد وزنی گرافن در مقایسه با چسب خالص حدود ۳۰ درصد بالاتر بود و این امر به علت پیوندهای الکترواستاتیک و کووالانسی صفحات نانو گرافن کاهش یافته با ترکیب چسب است که سبب تقویت پیوند مابین ترکیبات لایه‌های چسب گردیده است و با افزایش درصد وزنی گرافن از ۰/۵ درصد به ۱ درصد، استحکام نهایی کشش ۱۳ درصد نسبت به نمونه ۰/۵ درصد



شکل (۲۱): نتایج عددی و تجربی برای بار اعمال شده در مقابل درصد‌های مختلف گرافن: (الف) مد اصلی I، (ب) مود مرکب ۳۰ (درجه)، (ج) مود مرکب (۶۰ درجه) و (د) مد اصلی II.

۳-۶- اثرات اعمال حالت‌های مختلف بارگذاری

نتایج عددی و تجربی برای اوج بارهای اعمال شده نمونه‌ها با مواد چسبنده مختلف در شکل (۲۲) نشان داده شده است. بار شکست با تغییر زاویه بارگذاری از مد اصلی I به زاویه بارگذاری مد اصلی II افزایش یافته است؛ بنابراین، حداکثر بار شکست برای زاویه بارگذاری مد اصلی II برای همه مواد چسبنده با نسبت وزنی متفاوت گرافن از جمله چسب خالص، ۲۵٪ وزنی، ۵٪ وزنی، ۱٪ وزنی به دست آمد؛ و ۱٪ وزنی جابجایی‌های عمودی نمونه‌ها در شکل ۲۳ ارائه شده است.



شکل (۲۲): نتایج عددی و تجربی برای اوج بارهای اعمال شده نمونه‌ها: (الف) چسب خالص، (ب) چسب ۰/۲۵ درصد وزنی G، (ج) چسب ۰/۵ درصد وزنی G (۶۰ درجه) و (د) چسب ۱ درصد وزنی G.

bonded pultruded GFRP/steel joint", *Compos. Struct.*, vol. 255, pp. 113012, 2021.

[4] M. Bagheri Tofighi & H. Biglari, "FEM Analyses of Low Velocity Impact Response of Sandwich Composites with Nanoreinforced Polypropylene Core and Aluminum Face Sheets", *Phys. Mesomech.*, vol. 24, no. 1, pp. 107–116, 2021.

[5] R. Gholami, H. Khoramishad L. F. M. da Silva, "The Glass Fiber-Reinforced Polymer Nanocomposite Adhesive Joints Reinforced with Aligned Carbon Nanofillers", *Compos. Struct.*, vol. 253, pp. 112814, 2020.

[6] P. Zamani, A. Jaamialahmadi & L. F. M. da Silva, "The influence of GNP and nano-silica additives on fatigue life and crack initiation phase of Al-GFRP bonded lap joints subjected to four-point bending", *Compos. B. Eng.*, vol. 207, pp. 108589, 2021.

[7] P. Jajibabu, Y. X. Zhang, A. N. Rider, J. Wang, R. Wuhner & B. Gangadhara Prusty, "High-performance epoxy-based adhesives modified with functionalized graphene nanoplatelets and triblock copolymers", *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 98, pp. 102521, 2020.

[8] S. K. Gupta & D. K. Shukla, "Effect of stress rate on shear strength of aluminium alloy single lap joints bonded with epoxy/nanoalumina adhesives", *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 99, pp. 102587, 2020.

[9] Q. Rao, Z. Ouyang & X. Peng, "Enhancing mode I fracture toughness of adhesively bonded unidirectional composite joints using surfactant-stabilized multi-walled carbon nanotube and graphene nanoplate", *Polym. Test.*, vol. 96, pp. 107110, 2021.

[10] J. P. A. Valente, R. D. S. G. Campilho, E. A. S. Marques, J. J. M. Machado & L. F. M. da Silva, "Adhesive joint analysis under tensile impact loads by cohesive zone modelling", *Compos. Struct.*, 2019.

[11] S. Akpinar, "The strength of the adhesively bonded step-lap joints for different step numbers", *Compos B Eng.*, vol. 67, pp. 170–178, 2014.

[12] E. Gavgali, R. Sahin & S. Akpinar, "An investigation of the fatigue performance of adhesively bonded step-lap joints: an experimental and numerical analysis", *Int J Adhesion Adhes.*, vol. 104, pp. 102736, 2021.

[13] S. Bayramoglu, S. Akpinar & A. Çalık, "Numerical analysis of elasto-plastic adhesively single step lap joints with cohesive zone models and

کاهش می یابد و بار شکست را بهبود نمی بخشد و این پدیده می تواند ناشی از تراکم ذره های نانوگرافن در مابین پیوندهای چسب با نانوگرافن باشد که نتوانسته اند با ترکیبات چسب پیوند ایجاد نمایند و همانند یک حفره، نابجایی و ناخالصی در داخل چسب باعث ایجاد تمرکز تنش شده است.

نتایج حاصل از حل عددی به خوبی با بار شکست تجربی اتصال های تک لبه اندازه گیری شده مطابقت داشت. از این رو، می توان نتیجه گرفت که روش CZM با دقت بالایی حدود ۹۲ درصدی می تواند بار شکست نهایی اتصال تک لبه ارائه شده را پیش بینی کند که پارامترهای مدل به صورت تجربی با آزمایش DCB و ENF تشخیص داده شده است. برای تحقیقات تجربی، نیروی گسیختگی با تغییر حالت بارگذاری از مد اصلی I به مد مرکب یا مد اصلی II افزایش یافت. بیشترین نیروی گسیختگی به میزان ۳۰۲۶ نیوتن برای شرایط مد اصلی II برای اتصال چسبی ۰/۵ درصد وزنی در مقایسه با سایر شرایط بارگذاری به دست آمد.

با توجه به نتایج تجربی، نیروی گسیختگی با افزودن گرافن تا ۰/۵٪ وزنی افزایش یافت. افزودن مقدار بیشتر گرافن از این حد باعث افزایش نیروی گسیختگی نشد؛ بنابراین بهترین کسر وزنی گرافن ۰/۵٪ است. شکاف های ناپیوسته مواد چسبنده با استفاده از مقدار کمی از نانوگرافن پر شد و انتشار ترک به دلیل ممانعت نانو ذرات گرافن کاهش یافته در مسیر انتشار ترک کاهش یافت. مقاومت چسب تقویت شده در برابر انتشار ترک برای همه حالت های بارگذاری و کاهش رشد ترک برای همه حالت های بارگذاری مشاهده شد.

۵- مراجع

[1] A. Hassan Ejaz, E. U. Mubashar, A. Zaib, A. Nabeel & W. Saad, "An experimental and simulation study of RGO effects on mechanical behaviour of structural adhesive and lap shear joints strength", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 126, pp. 103480, 2023.

[2] H. Khoramishad, M. Bagheri Tofighi & M. Khodaei, "Effect of Stacking Sequence on Low-Velocity Impact Behavior of Metal Laminates", *Phys. Mesomech.*, vol. 21, no. 2, pp. 140–149, 2018.

[3] Z. Jiang, Z. Fang, L. Yan, S. Wan & Y. Fang, "Mixed-mode I/II fracture criteria for adhesively-

[۲۲] ص. اسماعیلی، ت. احمدی، ح. ر. بخششی راد و ا. ع. نوربخش، "تأثیر افزودن اکسید گرافن بر رفتار خواص تریبولوژی پوشش های ایجاد شده روی آلایژ منیزیم AZ31 به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما"، فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۶، شماره ۳، صفحه ۲۹-۴۱، پاییز ۱۴۰۱.

[۲۳] س. ح. دانشمند، م. ذاکری، ع. محمد بیگی و ع. نظری، "تأثیر گرافن بر خواص مکانیکی نانو کامپوزیت مس/گرافن"، فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۲، صفحه ۱۴۱-۱۴۸، تابستان ۱۳۹۴.

[24] L. Guadagno, M. Sarno, U. Vietri, M. Raimondo, C. Cirillo & P. Ciambelli, "Graphene-based structural adhesive to enhance adhesion performance", RSC Advances, vol. 5, pp. 27874-86, 2015.

[25] A. Silva Neto, D. T. L. D. Cruz & A. F. Ávila, "Nano-modified adhesive by graphene: the single lap-joint case", Materials Research, vol. 16, pp. 592-596, 2013.

[26] M. De Moura & A. M. G. Pinto, "Campilho R, Interlaminar fracture characterization of a carbo-epoxy composite in pure mode II", Materials Science Forum, January 2010.

۶- پی نوشت

- [1] Jojibabu et al
- [2] Gupta & Shukla
- [3] Rao et al
- [4] Da Silva
- [5] Gkikas et al
- [6] Guadagno et al
- [7] Silva Neto et al
- [8] De Moura & Pinto

its experimental verification", J Mech Sci Technol, vol. 35, pp. 641-649, 2021.

[14] S. Bayramoglu, K. Demir & S. Akpinar, "Investigation of internal step and metal part reinforcement on joint strength in the adhesively bonded joint: experimental and numerical analysis", Theor Appl Fract Mech, vol. 108, pp. 102613, 2020.

[15] H. Ejaz, H. Khan, F. Mazhar & IU. Haq, "An experimental and simulation study of various geometric modifications effects in single lap joint", Forces in Mechanics, vol. 9, pp. 100144, 2022.

[16] S. Akpinar, "Effects of different curvature patches on the strength of double-strap adhesive joints", J Adhes, vol. 89, no. 12, pp. 937-47, 2013.

[17] L. F. Da Silva, A. Ochsner & R. D. Adams, "Handbook of adhesion technology", Springer Science & Business Media, 2011.

[18] A. Hartwig, A. Lühring & J. Trautmann, "Spheroidal nanoparticles in epoxide-based adhesives", Macromol Mater Eng, vol. 294, no. 6-7, pp. 363-79, 2009.

[19] G. Gkikas, D. Sioulas, A. Lekatou, N. Barkoula & A. Paipetis, "Enhanced bonded aircraft repair using nano-modified adhesives", Materials & Design, vol. 41, pp. 394-402, 2012.

[20] J. Kim, B. S. Yim, J. M. Kim & J. Kim, "The effects of functionalized graphene nanosheets on the thermal and mechanical properties of epoxy composites for anisotropic conductive adhesives (ACAs)", Microelectronics Reliability, vol. 52, pp. 595-602, 2012.

[21] U. Khan, P. May, H. Porwal, K. Nawaz, J. N. Coleman, "Improved adhesive strength and toughness of polyvinyl acetate glue on addition of small quantities of graphene", ACS applied materials & interfaces, vol. 5, pp. 1423-1428, 2013.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

مطالعه رفتار خستگی کم چرخه در سوپر آلیاژ پایه نیکل ریخته شده به روش انجماد جهت دار در دمای اتاق و دمای بالا

مقاله پژوهشی

علی محمد فاضلی تهرانی^۱، حسن فرهنگي^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲- دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، تهران، ایران.

* hfarhangi@ut.ac.ir

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۱۲

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۱۶

کلید واژگان:

سوپر آلیاژ

انجماد جهت دار

خستگی

مرزدانه

دما

جوانه زنی ترک.

چکیده

از سوپر آلیاژهای پایه نیکل به دلیل خواص مکانیکی قابل قبول در دمای بالا در پره توربین‌های گازی و نیز موتورهای هوایی استفاده می‌شود. این قطعات داغ حین سرویس، تحت مکانیزم‌های تخریبی نظیر خستگی، اکسیداسیون و خزش قرار دارند. یکی از روش‌های بهبود عملکرد و افزایش عمر این قطعات، کاهش مرزدانه‌ها در ریز ساختار سوپر آلیاژ حین فرآیند ریخته‌گری است. در این پژوهش به بررسی رفتار خستگی کم چرخه یک سوپر آلیاژ پایه نیکل با ریزساختار انجماد جهت دار در دمای اتاق و دمای بالا پرداخته شد. نمونه ریخته شده دارای ریزساختاری با جهت مرجع کریستالوگرافی [100] بودند. به منظور دستیابی به ساختار بهینه در سوپر آلیاژ، سه مرحله عملیات حرارتی روی نمونه‌ها انجام شد. آزمون‌های خستگی به روش کرنش کنترل‌ی و نسبت بار صفر و با فرکانس ۰/۳Hz هم در دمای ۸۰۰°C و هم دمای اتاق انجام شد. از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی برای مطالعه ریز ساختار و سطح شکست نمونه‌ها استفاده شد. پس از انجام آزمون‌های خستگی، نمودارهای کافین-مانسون به منظور بررسی رابطه میان کرنش اعمالی و عمر نمونه‌ها رسم گردید. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما منحنی کافین-مانسون به پایین دستگاه مختصات انتقال و شیب و عرض از مبدأ منحنی با افزایش دما کاهش می‌یابد. بررسی منحنی‌های هیستریزس هم نشان می‌دهد که با افزایش دما تنش بیشینه اعمالی به نمونه کاهش یافته و حلقه هیستریزس بازتر می‌شود که نشان از نرم شدن ماده حین بارگذاری سیکلی است. مطالعه سطح شکست نمونه‌ها نشان داد که جوانه‌زنی ترک‌های خستگی از سطح نمونه آغاز می‌شود. مشاهده شد که جوانه زنی ترک از یک ذره کاربیدی در سطح آغاز شد. در نرخ کرنش پایین، خطوط ساحلی در ناحیه خستگی سطح شکست مشاهده شد. با توجه به اینکه ناحیه خستگی در صد کمی از سطح شکست را تشکیل می‌دهد، مرحله رشد ترک، کنترل کننده شکست خستگی است. مشاهده شد که در دمای اتاق رشد ترک خستگی به صورت درون‌دانه‌ای و در دمای بالا به صورت مرزدانه‌ای روی می‌دهد. شکست نهایی در نمونه‌ها با شکست دندربینی رخ می‌دهد.

Investigation on Fatigue Behavior of a Nickel Based Superalloy at Room and Elevated Temperature

Alimohammad Fazeli Tehrani¹, Hassan Farhangi^{2*}

1- PhD Student, Department of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Department of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran.

* hfarhangi@ut.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Superalloy

Directionally Solidified

Fatigue

Grain Boundary

Temperature

Crack Nucleation.

Abstract

Nickel based superalloys are used to manufacture turbine blades because of their excellent mechanical properties at high temperatures. These blades are subjected to temperature fluctuations, oxidation, centrifugal and vibrational forces during service. As a result, mechanisms such as oxidation creep, fatigue facilitate damages and decrease the life of the component. Several researches have shown that decreasing the number of grain boundaries would increase the creep resistance of the blade at high temperatures. This was the beginning point of development of directionally solidified and single crystal microstructures for superalloys. In this research, the behavior of a directionally solidified Nickel based superalloy under cyclic mechanical loads was investigated. Isothermal fatigue tests were carried out at room and elevated temperatures in strain controlled condition. Coffin-Manson equation was plotted to study the relationship between the number of cycle to failure and applied plastic strain. Hysteresis loops of stress vs. strain were plotted to see the hardening and softening behavior of the superalloy under cyclic loading. Scanning electron microscopy was used to study patterns of crack nucleation and growth on the fracture surface of different samples. It was observed that at high temperature the hardening coefficient decreased in comparison with the coefficient at room temperature. Hysteresis at half-life showed microstructural softening, it was also found out the nucleation of the cracks occurred at oxide particles and small surface defects at both temperatures and the cracks grew transgranularly at room temperature while grain boundary cracking is observed at high temperature.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Alimohammad Fazeli Tehrani, Hassan Farhangi, Investigation on Fatigue Behavior of a Nickel Based Superalloy at Room and Elevated Temperature, New Process in Material Engineering, 2024, 18(3), 29-44.

۱- مقدمه

امروزه آلیاژهای نیکل در حالت‌های تک فاز، رسوب سخت شده، استحکام یافته با رسوبات اکسیدی و کامپوزیت‌ها در مصارف صنعتی مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. سوپر آلیاژهای پایه نیکل با ریزساختارهای مختلف از پیشرفته‌ترین ترکیباتی هستند که در قطعات دمای بالا به کار می‌روند. به همین دلیل استفاده از سوپر آلیاژهای پایه نیکل در پره‌های توربین گاز و موتورهای هوایی متداول است [۱-۳].

برای افزایش بازده توربین، لازم است تا دمای کاری آن افزایش یابد. معمولاً به دو روش سعی می‌شود تا دمای کاری توربین افزایش یابد. یکی از طریق توسعه مواد مقاوم درجه حرارت‌های بالا و روش دیگر تغییر و اصلاح در طراحی اجزا. نیاز به موادی با عمر سرویس بالاتر، باعث شده تا خواص دیگری از جمله مقاومت به خستگی مکانیکی و حرارتی، ضریب انبساط حرارتی پایین و مدول الاستیسیته بالا مورد توجه قرار گیرند. تردیدی نیست که ترکیب شیمیایی و ریزساختار تعیین‌کننده خواص مکانیکی و فیزیکی هر آلیاژ است. بحرانی‌ترین قسمت در توربین‌ها، پره‌های توربین خصوصاً در ردیف‌های اول بوده که دارای حادترین شرایط کاری (بیشترین دما، بالاترین تنش، مشکل‌ترین شرایط خوردگی به علت تماس با محصولات احتراق در دمای بالا) می‌باشند و در واقع بخش زیادی از مشکلات کاری توربین به این پره‌ها بازمی‌گردد [۴].

به‌طور معمول، شکست در دماهای پایین معمولاً به‌صورت دروندانه‌ای (مرزدانه قوی‌تر از دانه) و در دماهای بالا شکست به‌صورت مرزدانه‌ای (مرزدانه ضعیف‌تر از دانه) رخ می‌دهد. این نیز شناخته شده بود که در دماهای بالا، شکست دانه‌ای منتج از رسوبات نامطلوب در مرزدانه‌ها است و با وجود بیش از حد رسوبات، در صورت اعمال نیرو تشکیل حفرات در مرزدانه‌ها آغاز می‌شود. این‌طور استنباط شده است که با حذف و یا کاهش مرزدانه‌ها می‌توان خواص مختلف مواد را افزایش داد. از آن زمان تاکنون فرآیند انجماد جهت‌دار^۱ به تدریج توسعه یافته، به‌طوری‌که امروزه به میزان

گسترده‌ای برای تولید پره‌های توربین‌های هوایی و توربین‌های زمینی به کار گرفته می‌شود. در شرایط ریخته‌گری، انجماد جهت‌دار قادر به تولید پره‌های توربین گازی با بلورهای ستونی است.

روش انجماد جهت‌دار دارای مزایایی از جمله ریزساختار انیزوتروپ مرجح و کاهش ریز حفرات است. با توجه به جهت رشد مرجح در طول انجماد و رشد دندریت‌ها موادی با مدول الاستیسیته ۴۰ درصد پایین‌تر از ریزساختار هم‌محور به دست می‌آید. این امر منجر به مقاومت بالاتر طی چرخه-های حرارتی با تفاضل گرمایی بالاتر می‌شود. از طرفی کاهش ریز حفرات نیز به علت تغذیه بهتر و وجود مذاب در جلو جبهه انجماد باعث عمر خستگی بالاتر می‌گردد.

پژوهش‌های متعددی در زمینه بررسی رفتار خستگی سوپر آلیاژهای پایه نیکل در دمای اتاق و دمای بالا انجام شده است. برای سوپر آلیاژ GTD-111 آزمون خستگی در دمای اتاق و دمای بالا انجام شد. مشاهده شد که رشد ترک از رابطه پاریس پیروی می‌کند و با افزایش دما نرخ رشد ترک از یک مدل آرنیوسی پیروی می‌کند. یکی دیگر از نتایج این تحقیق آن است که رشد ترک در جهت مرجح رشد نسبت به جهت عمود بر آن کمتر است [۵-۶].

رفتار شکست خستگی سوپر آلیاژ پایه نیکل برای استفاده در پره توربین گاز، در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد بررسی گردید. آزمایش‌ها با نسبت‌های بار $R = -1$ و $0/1$ انجام شد. برای مشخصه‌یابی ریزساختار و تحلیل حالت شکست از طریق مشاهده میکروسکوپی دو بعدی و پراش الکترون-پراکندگی استفاده شد. نتایج نشان داد که با کاهش سطح تنش، شکست خستگی بیشتر به‌صورت مرزدانه‌ای روی می‌دهد. در صورتی‌که در تنش‌های بالاتر شکست دروندانه‌ای و در اثر به هم پیوستن حفرات ریختگی روی می‌دهد. در شکست دروندانه‌ای مشاهده شده است که رشد ترک معمولاً در صفحاتی روی می‌دهد که فاکتور اشمید آنها حداکثر است [۷].

در پژوهشی دیگر، خستگی کم چرخه، در شرایط کرنش کنترلی در دمای اتاق برای سوپر آلیاژ K4169 ریخته شده با

ریزساختار ریزدانه انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که عمر خستگی آلیاژ در مقایسه با سایر ریزساختارهای آلیاژهای ریخته‌گری K4169 بیش از دو برابر افزایش یافته است. ریز شدن دانه‌ها مانع جوامه‌زنی و رشد ترک می‌شود. هنگامی که دامنه کرنش در محدوده پلاستیک است ($\Delta\epsilon_T/2 \geq 0.5\%$)، مشاهده می‌شود که در حلقه هسیتریس سوپر آلیاژ ابتدا حالت پایداری و پس از نیمه عمر، نرم شدن تا شکست اتفاق می‌افتد. با مشاهده ساختار نابجایی، تنها چند نابجایی در چرخه‌های اولیه در مرزهای دانه حرکت کردند که منجر به پایداری چرخه‌ای کوتاه شد. پس از آن، نابجایی در باندهای لغزش فاز γ' ، این فاز را برش داند که منجر به نرم شدن در سیکل‌های بارگذاری می‌شود. زمانی که دامنه کرنش در محدوده الاستیک ($\Delta\epsilon_T/2 \leq 0.4\%$) بود، آلیاژ تغییر شکل الاستیک را نشان داد و تنش بیشینه ثابت نگه داشته شد. محل جوامه‌زنی ترک از کاربدهای MC، به نوارهای لغزش مداوم روی سطح با افزایش دامنه کرنش تغییر کرد [۸].

به توجه به ریزساختار و مکانیزم استحکام دهی سوپر آلیاژ، معمولاً فصل مشترک فازها، محل مرجع برای جوامه‌زنی ترک است. در یک پژوهش مشاهده شد که برای سوپر آلیاژ CMSX-4 ترک در فصل مشترک ذرات کاربیدی و زمینه γ کرنش ایجاد شده ناشی از اختلاف ضریب انبساطی و بارگذاری مکانیکی است که بسیار بزرگ بوده و باعث به وجود آمدن ترک‌های خستگی موضعی می‌شوند [۹].

به‌طور کلی گفته می‌شود که در سوپر آلیاژهای انجماد جهت‌دار و تک بلور ترک‌های خستگی در دمای بالا به دو دلیل جوامه می‌زنند. اول برهم کنش دوقلوبی‌های مکانیکی و باندهای لغزش با سطح نمونه و دوم ریز ترک‌های ناشی از فرآیند ساخت و ذرات اکسیدی که روی سطح نمونه وجود دارند. دوقلوبی‌های مکانیکی عمود بر سطح نمونه و در صفحات کریستالوگرافی (۱۱۱) باعث جوامه‌زنی ترک‌های خستگی می‌شود. هم‌زمان با افزایش کرنش اعمالی، مکانیزم تغییر شکل تغییر می‌کند. در این حالت رشد ترک‌های خستگی در مرحله رشد مرزدانه‌ای بسیار کوتاه بوده و بخش

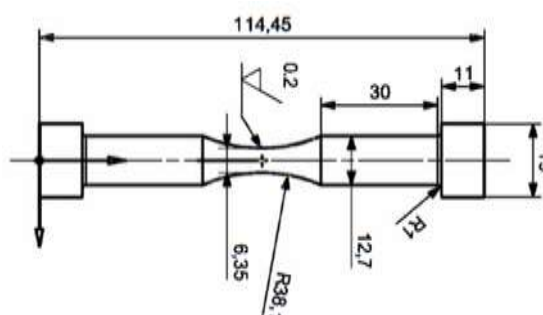
اصلی رشد این ترک‌ها از درون دانه‌ها صورت می‌گیرد [۶-۹] در همین راستا در یک تحقیق روی یک سوپر آلیاژ پایه کبالت تک بلور در دمای اتاق و نیز 900°C مشخص شد، با افزایش دما، حالت لغزش اصلی به تدریج از لغزش مسطح نابجایی انباشته در γ و γ' به لغزش موجی شکل نابجایی در γ تغییر می‌کند. تغییر مکانیسم تغییر شکل را نه تنها می‌توان به ناپدید شدن نقص‌های چیده شدن در γ ، بلکه همچنین کاهش تنش بحرانی برای انباشتن نابجایی‌ها به فاز برشی γ' نسبت داد که باعث تغییر چگالی و نوع نابجایی‌های انباشته می‌شود. در نتیجه، همگنی تغییر شکل در γ/γ' با افزایش دما کاهش یافت و کرنش بیشتر در γ موضعی شد [۹-۱۰].

در این مطالعه، رفتار خستگی کم چرخه یک سوپر آلیاژ پایه نیکل تک کریستالی نسل دوم در دمای اتاق، 700°C درجه سانتی‌گراد، 800°C درجه سانتی‌گراد، 900°C درجه سانتی‌گراد و 1000°C درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجربی تفاوت‌های قابل‌توجهی را در رفتار خستگی کم چرخه در دماهای مختلف نشان می‌دهد. حالت‌های شکست، ویژگی‌های شکل‌پذیری متمایزی را در دمای اتاق و دماهای بالا (900°C درجه سانتی‌گراد و 1000°C درجه سانتی‌گراد) نشان دادند، درحالی‌که در دمای متوسط (700°C درجه سانتی‌گراد و 800°C درجه سانتی‌گراد)، شکست نیمه ترد در امتداد سیستم لغزش هشت‌وجهی غالب شد [۱۰].

هدف از پژوهش حاضر بررسی اثر دما بر رفتار خستگی یک سوپر آلیاژ پایه نیکل با ریزساختار انجماد جهت‌دار است. در اکثر پژوهش‌های انجام شده تاکنون ریزساختار سوپر آلیاژ، تک بلور است. لذا اثر تعداد کم مرز دانه بر رفتار خستگی کم چرخه سوپر آلیاژ در دمای بالا و دمای اتاق پرداخته نشده است. از مدل کافین-مانسون برای کمی‌سازی اثر دما بر ارتباط میان بار مکانیکی اعمالی و عمر نمونه‌ها استفاده می‌شود و در نهایت با مطالعه سطح شکست نمونه‌ها، نحوه جوامه‌زنی و رشد ترک در دمای اتاق و دمای بالا بررسی می‌گردد.

۲- مواد و روش تحقیق

استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips XL30e مجهز به حسگر Pegasus EDS تهیه شد. نهایتاً اندازه‌گیری اندازه متوسط دانه‌ها مطابق با استاندارد ASTM-E112 و با محلول حکاکی Fe_3O_4 و HNO_3 انجام شد [۱۴]. در پیوست‌های این مقاله روند نما و جدول نام‌گذاری نمونه‌های این تحقیق ارائه شده است.



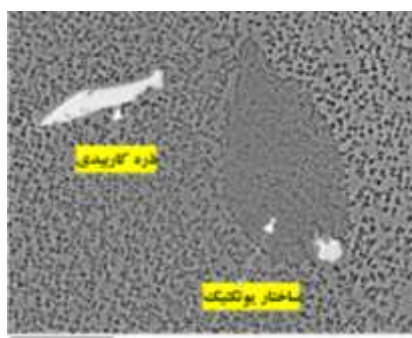
شکل (۱): نقشه نمونه خستگی دمای اتاق و دمای بالا

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریزساختار سوپر آلیاژ: ترکیب، سیکل عملیات

حرارتی و دانه‌بندی

مطابق شکل ۲ (الف)، ریزساختار سوپر آلیاژ بررسی شده در این پژوهش، از دو فاز γ و γ' تشکیل شده است. فاز کاربید به صورت فاز کشیده سفید رنگ در بالای تصویر مشاهده می‌شود. با توجه به آنالیز EDS تهیه شده از فاز کاربیدی (شکل ۲ (ب))، نوع این کاربید MC تشخیص داده شد. منطقه جزیره‌ای شکل وسط تصویر نشان‌دهنده ساختار یوتکتیکی است که حین انجماد تشکیل می‌شود [۲-۳].



(الف)

در این پژوهش، نمونه‌های استوانه‌ای شکل از سوپر آلیاژ پایه نیکل در دمای 1500°C و در شرایط خلأ ریخته‌گری شدند. نمونه‌های آزمون خستگی مطابق با استاندارد ASTM E606 از استوانه‌های مذکور ماشینکاری شدند. شکل (۱) نقشه این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. پس از ماشین‌کاری، نمونه‌ها طی سه مرحله عملیات حرارتی شدند. این مراحل عبارت‌اند از: عملیات حرارتی همگن‌سازی و سپس محلول‌سازی در دمای 1100°C و نهایتاً عملیات حرارتی پیرسازی به مدت ۲۴ ساعت.

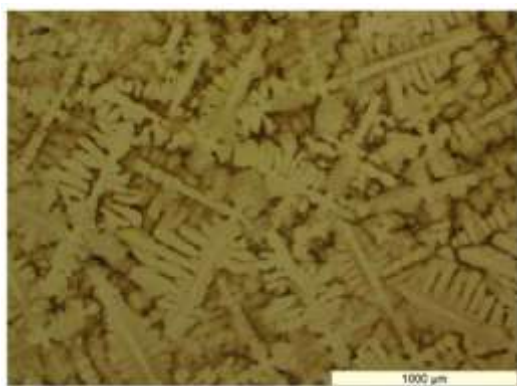
به منظور صحت سنجی مراحل عملیات حرارتی سختی سنجی به روش راکول C در دو جهت [۱۰۰] کریستالوگرافی و عمود بر آن انجام شد.

آزمون‌های خستگی در دمای بالا و دمای اتاق بر اساس استاندارد ASTM-E606 انجام شد [۱۱]. در شکل (۱) نقشه نمونه‌های خستگی نشان داده شده است. آزمون‌های خستگی در این پژوهش سه دامنه کرنش، به روش کرنش کنترلی و در دمای 25°C (دمای اتاق) و 800°C (دمای بالا) انجام شد. فرکانس بارگذاری 0.3Hz و نسبت بار (R) برابر صفر بود. دستگاه مورد استفاده در این پروژه مدل MTS-810 با سیستم کنترل آن Instron 8850 است. نرم‌افزار آن Wave Matrix V.2 ساخت شرکت Instron است. دستگاه مجهز به کوره دست‌ساز است که حداکثر دمای 850°C را تحمل می‌نماید. دما آزمون به صورت مداوم با سه ترموکوپل که در بالا، پایین و شکم کوره قرار داشتند اندازه‌گیری شد. حین تمامی آزمون‌ها اختلاف دمای هر سه بخش کوره با دمای آزمایش $\pm 8^\circ\text{C}$ نگه داشته شد.

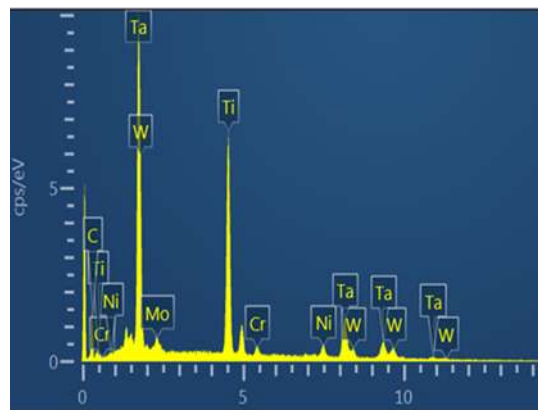
آزمون‌های کشش دمای بالا و دمای اتاق مطابق با استاندارد ASTM-E21 و ASTM-E8 و با نرخ کرنش 0.001 s^{-1} و کرنش سنج Instron 2632 با دستگاه MTS-810 انجام شد [۱۲-۱۳].

تصاویر ماکروسکوپی ریزساختار شامل دانه‌بندی و جهت‌گیری دندریت‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری Keyence VHX-6000 تهیه شد. تصویر ریزساختاری با

مولیدن می‌باشند و محدوده دمایی تشکیل رسوب‌های $M_{23}C_6$ حدود $650-1100^{\circ}C$ است. بسیار مهم است که طی فرآیند عملیات حرارتی، ذرات ریز $M_{23}C_6$ در مرزدهانه‌ها تشکیل شوند رسوب کاربرد در مرزدهانه‌ها یا درون دانه که از طریق جلوگیری از لغزش مرزدهانه و/یا جلوگیری از حرکت نابجایی‌ها تأثیر مثبتی بر استحکام دما بالا می‌گذارد ولی هم‌زمان می‌تواند شروع ترک و رشد آن را تسهیل کند. از این رو نقش کاربرد در سوپر آلیاژهای پایه نیکل عمدتاً وابسته به هندسه و توزیع آن‌ها می‌باشد. مرسوم‌ترین روش برای بهینه کردن خواص اغلب سوپر آلیاژهای نیکل، توزیع فازهای منظم γ' در زمینه γ به کمک عملیات حرارتی رسوب سختی است [۴-۵]. در مرحله همگن‌سازی فاز درشت γ' حل می‌شود و جدایش عناصر آلیاژی پدیدار شده حین انجماد حذف می‌شود که خود ممکن است عوارضی مانند ذوب موضعی یوتکتیک و کاهش میزان فاز γ' اولیه شود. لذا عملیات انحلال جزئی پس از عملیات همگن‌سازی استفاده می‌شود و عملیات پیرسازی به منظور تسهیل جوانه‌زنی و رسوب ذرات γ' ثانویه اعمال می‌گردد که می‌تواند واکنش کاربیده‌ها و تشکیل کاربیده‌های $M_{23}C_6$ و/یا M_6C را سبب شود [۴-۵].



(الف)



(ب)

شکل (۲): (الف) ریزساختار سوپر آلیاژ پایه نیکل شامل فازهای γ و γ' ، ترکیب دوفازی یوتکتیک در وسط تصویر قابل مشاهده است. همچنین فاز کاربیدی (سفید رنگ) کشیده در بالا سمت چپ قابل مشاهده است و (ب) آنالیز EDS فاز کاربرد. با توجه آنالیز به دست آمده نوع کاربرد MC استنباط می‌شود.

ترکیب اسمی آلیاژ مطابق جدول (۱) است:

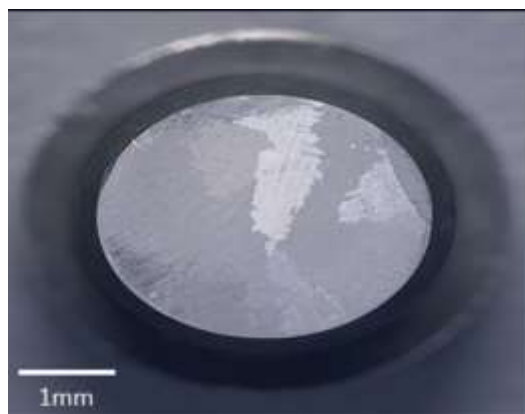
جدول (۱): ترکیب اسمی سوپر آلیاژ مورد استفاده در این پژوهش.

عنصر آلیاژی	درصد وزنی
نیکل	باقیمانده
آلومینیوم	۳
تیتانیوم	۴/۸
کبالت	۹/۵
کروم	۱۴
تنگستن	۳/۸
تانتالیم	۳
مولیدن	۱/۵۵
کربن	۰/۱

شکل ۳ (الف) ریزساختار میکروسکوپ نوری سوپر آلیاژ نشان می‌دهد، ساختار دندریتی نشان داده شده عمود بر جهت انجماد مرجح است. در شکل ۳ (ب) هم تصویر حکاکی شده ماکرو قبل از انجام آزمون‌های خستگی نشان داده شده است. تعداد کم دانه‌ها در ساختارهای انجماد جهت‌دار باعث خواهد شد که شکست نهایی در آزمون خستگی چنین نمونه‌هایی بیشتر شکست‌های دندریتی و به هم پیوستن حفرات باشد؛ اما کماکان ممکن است در صورت وجود مرز دانه در سنجه نمونه، ترک‌های مرزدهانه‌ای هم در سطح شکست نمونه مشاهده شود [۳-۵]. در سوپر آلیاژ مورد بررسی، کاربیده‌های MC غنی از عناصر تیتانیوم، تنگستن و تانتالوم است و کاربیده‌های $M_{23}C_6$ غنی از عناصر کروم و

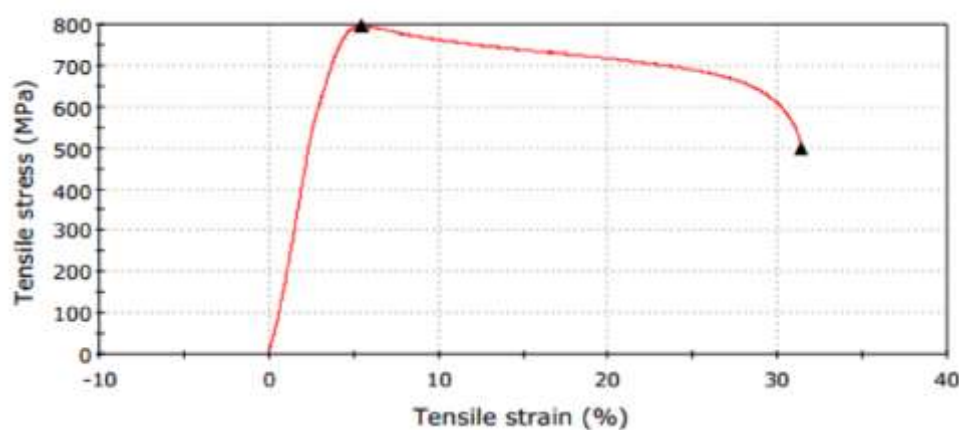
۲-۳- بررسی خواص سختی و کششی سوپر آلیاژ

در شکل (۴)، منحنی تنش برحسب کرنش آزمون کشش در دمای اتاق و دمای بالا رسم شده است. نتایج به دست آمده از این آزمون‌ها در جدول (۲) نشان داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش دما تغییر طول نمونه تا شکست نهایی حدود ۲۰٪ افزایش یافته است. همچنین مشاهده می شود که تنش بیشینه حدود ۵۰٪ کاهش یافته است. با افزایش دما به دلیل تسهیل نفوذ، شکل پذیری سوپر آلیاژ افزایش یافته و به همین دلیل می توان نتیجه گرفت که با افزایش دما رشد ترک خستگی تسهیل می شود و تعداد سیکل های بارگذاری تا شکست نسبت به دمای اتاق کاهش می یابد.

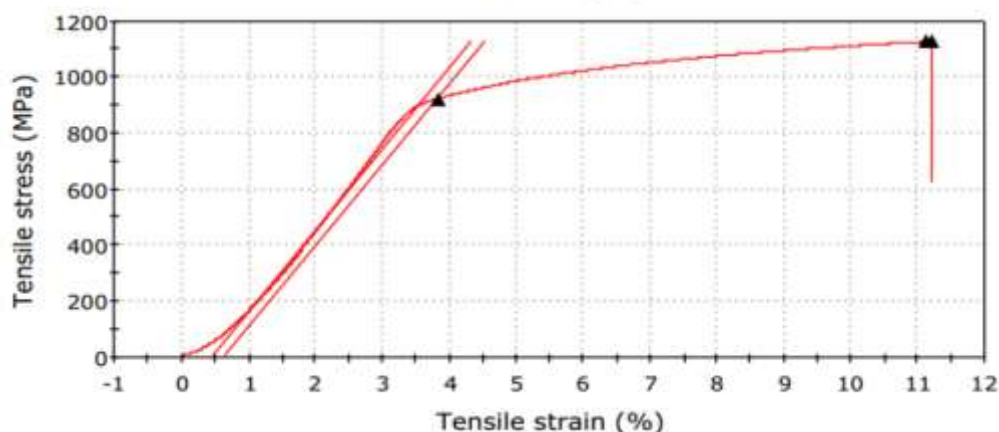


(ب)

شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ نوری از آلیاژ پایه نیکل با ریزساختار انجماد جهت دار: الف) ساختار دندریتی و ب) تصویر حکاکی شده ماکرو برای نمونه های خستگی قبل از انجام آزمون.



(الف)



(ب)

شکل (۴): نمودار کشش و کرنش آزمون کشش در دمای الف) ۸۰۰ °C و ب) دمای اتاق.

میزان کاهش سطح مقطع	۶	۴۱
---------------------	---	----

در جدول (۳) نتایج آزمون سختی آورده شده است. با توجه به اینکه ساختار دارای جهت مرجح [۱۰۰] است. آزمون سختی سنجی در جهت مرجح و عمود بر آن انجام شد.

جدول ۲: نتایج به دست آمده از آزمون کشش در دمای بالا و دمای اتاق.

دما	(RT) ۲۵°C	(HT) ۸۰۰°C
طول سنج	۴	۵/۰۳
قطر سنج	۲۰	۲۵
تنش بیشینه	۱۱۲۲/۵	۷۹۵/۰۶
تنش تسلیم در کرنش ۰/۲٪	۹۱۹/۵	۶۰۰
میزان تغییر طول تا شکست نهایی	۱۳/۴	۳۲

مشاهده می شود که سختی پس از انجام سیکل کامل عملیات حرارتی در جهت مرجح [۱۰۰]، کمتر از جهت عمود بر آن است.

جدول (۳): میانگین سختی اندازه گیری شده پس از مراحل عملیات حرارتی در جهت مرجح و عمود بر آن.

ریز ساختار	جهت کریستالوگرافی اندازه گیری	سختی (HRC)
ریختگی		
محلول سازی	مرجح [۱۰۰]	۳۹/۳
شده	مرجح [۱۰۰]	۳۶/۷
پیر شده	مرجح [۱۰۰]	۳۶/۶
ریختگی	عمود بر جهت مرجح [۱۰۰]	۳۷/۲
محلول سازی	عمود بر جهت مرجح [۱۰۰]	۳۶/۳
شده	عمود بر جهت مرجح [۱۰۰]	۳۷/۳
پیر شده		

۳-۳- رفتار خستگی سوپر آلیاژ در دمای بالا و دمای اتاق

عمر خستگی به دو قسمت جوانه زنی و رشد و گسترش ترک تقسیم می شود که هر کدام قوانین سینتیکی خاص خود را دارند. شکست خستگی به وسیله تغییر فرم غیر الاستیک^۲ وابسته به زمان ایجاد می شود. اگرچه سوپر آلیاژها در دماهای بالا استفاده می شوند و تخریب، معمولاً ترکیبی از اثرات خستگی، خزش و اکسیداسیون است، در نظر گرفتن مدل مانسون-کافین به عنوان معیار و پایه مقایسه اثر دما، بسیار مفید و مناسب است. رابطه کافین-مانسون^۳ (معادله ۱) رابطه بین تعداد سیکل بارگذاری تا شکست و کرنش پلاستیک اعمالی را نشان می دهد.

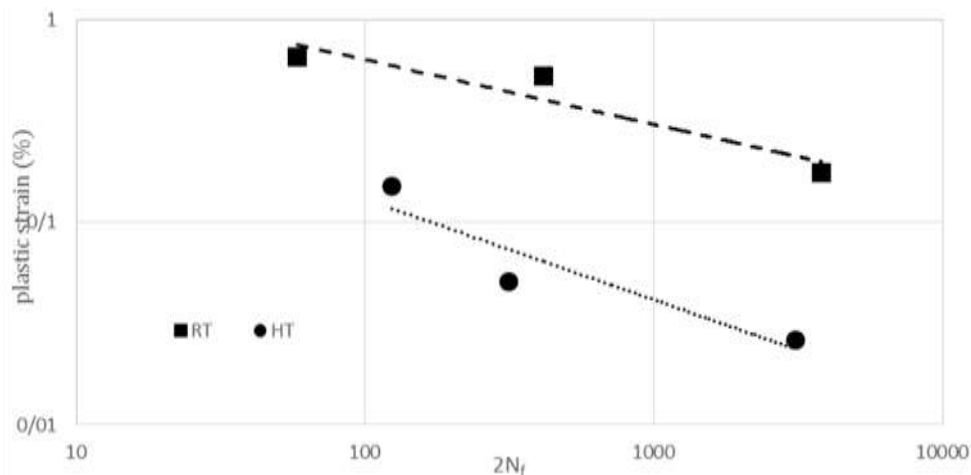
$$\frac{\Delta \epsilon_p}{2} = \epsilon'_f (2N_f)^n \quad (1)$$

که در این رابطه N_f ، تعداد سیکل ها تا شکست و a و n ثابت است. ثابت اولیه در مواد مختلف بسیار متفاوت است و معمولاً با افزایش انعطاف پذیری افزایش می یابد. در جدول (۴) ثوابت مربوط به رابطه کافین-مانسون سوپر آلیاژ استفاده شده در این پژوهش آورده شده است. در شکل (۵)، مشاهده می شود که با افزایش دما، منحنی کافین-مانسون، به پایین دستگاه مختصات منتقل می شود. هم زمان شیب و عرض از مبدأ آن نیز کاهش می یابد؛ به عبارت دیگر افزایش دما باعث تسهیل نفوذ اتم ها و افزایش حرکت نابجایی ها و در نتیجه کاهش مقاومت به خستگی می شود. در دمای اتاق، لغزش نابجایی ها محدود به صفحات کریستالوگرافی (۱۱۱) به عنوان صفحات فشرده است. در سوپر آلیاژهایی نظیر In792 و In738 پیشنهاد شده است که باندهای نابجایی با اعمال تنش های مکانیکی در صفحات فشرده (۱۱۱) حرکت کرده و از ذرات γ' و زمینه γ می گذرند. با افزایش زمان بارگذاری، دانسته نابجایی ها افزایش یافته و فاصله های میان آنها کم می شود. در نتیجه دیوارهای نابجایی و ساختارهای سلولی به وجود می آید. در همین راستا لئون گازارس و همکاران^۴ پیشنهاد دادند که تغییر شکل پلاستیک در دمای اتاق بیشتر موضعی است [۱۳-۱۵].

جدول (۴): ثوابت کافین-مانسون آزمون خستگی در دمای

بالا و دمای اتاق

دما	ثابت تغییر شکل خستگی	توان کار سختی (n)
۲۵°C	۲/۷۶۱۶	-۰/۳۱۹
۸۰۰°C	۱/۲۷۶۳	-۰/۴۹۶

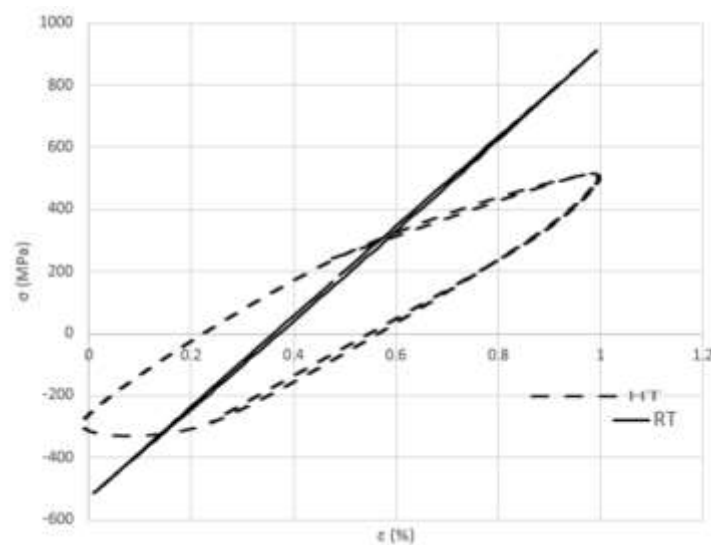


شکل (۵): نمودار کافین مانسون آزمون خستگی کم چرخه سوپر آلیاژ در دمای اتاق و 800°C .

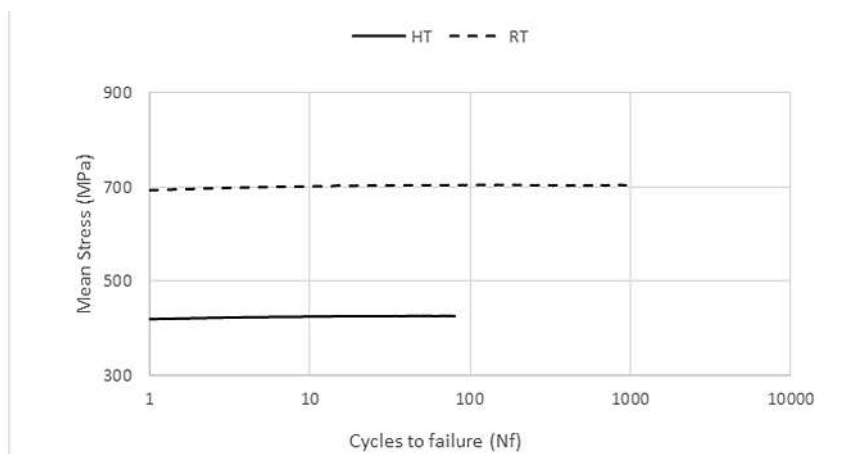
این منحنی نشان می‌دهد که دمای اتاق سخت شدن جزئی روی می‌دهد اما در دمای بالا نرم شدن جزئی در انتهای آزمون روی می‌دهد. سخت شدن حین آزمون خستگی، معمولاً هنگامی روی می‌دهد که میزان کرنش اعمالی به نمونه زیاد باشد. برخی مراجع آورده شده که دلیل اصلی سخت شدن در کرنش‌های پایین، تجمع ناهمگن نابجایی‌ها در فصل مشترک γ/γ' است. در تنش‌های بالا، سخت شدن نمونه ناشی از تشکیل قفل‌های لامر-کاترل است. هم‌زمان نرم شدن در دمای بالا وابسته به تسهیل برش ذرات γ' توسط ابر نابجایی‌هاست. این عامل در نهایت تعیین‌کننده عمر خستگی کم چرخه خواهد بود [۱۶ و ۲۱].

به‌طور کلی رفتار خستگی کم چرخه سوپر آلیاژها به این صورت است که ابتدا ساختار سخت می‌شود و پس از رسیدن به اشباع، به تدریج نرم می‌شود. سخت شدن ساختار، بیشتر به دلیل افزایش دانسیته نابجایی‌ها در صفحات لغزش است و دلیل نرم شدن، برش فاز γ' است [۱۴-۱۳].

شکل (۶)، منحنی‌های هیستریزیس نیمه عمر آزمون خستگی با دامنه کرنش ۱٪ در دمای اتاق و 800°C را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در دمای بالا، منحنی هیستریزیس باز شده و هم‌زمان تنش بیشینه اعمالی به نمونه کاهش و تنش کمینه افزایش می‌یابد. نرم شدن نمونه در آن اتفاق می‌افتد. در شکل (۷)، نمودار تنش متوسط حین سیکل‌های بارگذاری در دمای اتاق و دمای بالا و با دامنه کرنش ۱٪ نشان داده شده است.



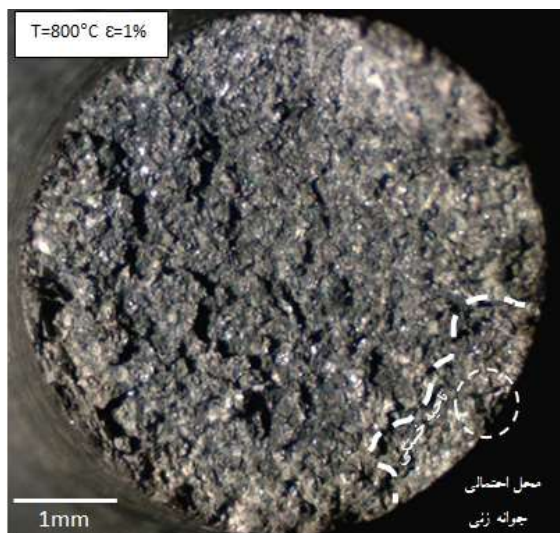
شکل (۶): منحنی‌های هیستریزیس در نیمه عمر آزمون خستگی در دمای اتاق (RT) و 800°C (HT) با دامنه کرنش ۱٪.



شکل (۷): منحنی تغییرات تنش متوسط برحسب تعداد سیکل بارگذاری در دمای بالا و پایین.

ترک خستگی در مرحله شکست نهایی با شکست دندریت‌ها همراه بوده و به هر دو صورت درون دانه رخ می‌دهد. همچنین ترک‌های ریز مرزدانه‌ای هم در سطح شکست قابل مشاهده هستند.

در شکل (۱۰)، یک ترک مرزدانه‌ای در دمای بالا را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که رشد این ترک مرزدانه‌ای با شکست دندریتی همراه است.



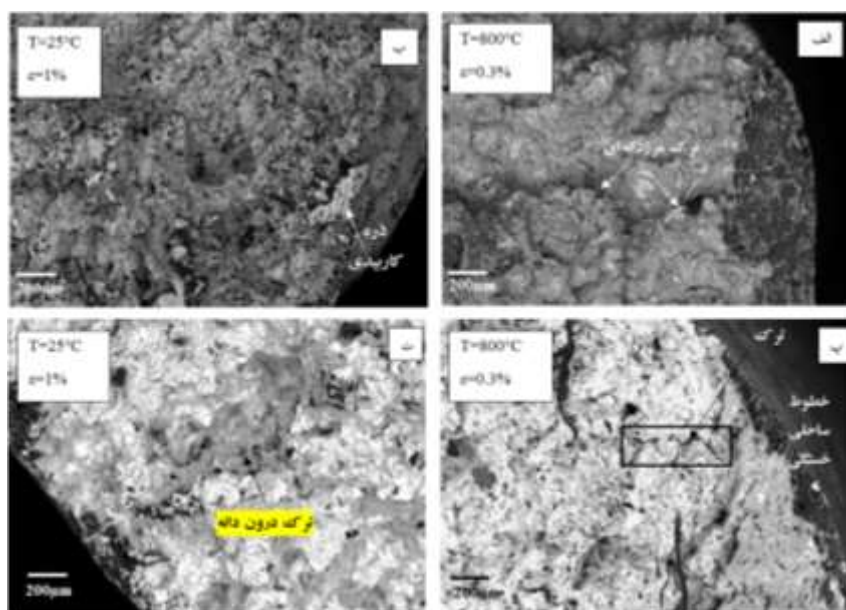
شکل (۸): تصویر ماکروسکوپی از سطح شکست نمونه آزمون خستگی

دمای بالا با دامنه کرنش ۱٪ (نمونه H1) مشاهده می‌شود که ناحیه خستگی حدود ۱۰-۱۵٪ از سطح شکست را تشکیل می‌دهد. می‌توان نتیجه گرفت که مرحله رشد ترک کنترل‌کننده شکست خستگی است.

همان‌طور که در شکل (۵) نشان داده شده است، در یک نرخ کرنش معین، به دلیل افزایش نفوذ و شکل‌پذیری در 800°C ، عمر خستگی نسبت به دمای اتاق کوتاه‌تر است. با توجه به شکل (۸) مشاهده می‌شود که منطقه خستگی حدود ۱۰-۱۵٪ از سطح شکست را تشکیل می‌دهد، بنابراین می‌توان گفت که مرحله رشد ترک، کنترل‌کننده شکست نمونه است [۱۶-۱۷].

در شکل (۹)، سطوح شکست نمونه‌های مختلف نشان داده شده است. در شکل ۹ (الف)، شکست نمونه با کرنش حدود ۰.۳٪ و در دمای بالا نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود شکست در اثر یک ترک مرزدانه‌ای صورت می‌گیرد. بازشدگی دهانه ترک در سیکل‌های پایانی آزمون سبب اکسیداسیون موضعی در سطح شکست شده است. در شکل ۹ (ب)، مشاهده می‌شود که یک ذره کاربیدی در سطح نمونه وجود دارد، با توجه به وجود تعداد زیادی از حفرات در اطراف این ذره، می‌توان گفت که این ذره احتمالاً یکی از محل‌های جوانه‌زنی ترک خستگی در نمونه است. همچنین مشاهده می‌شود که رشد ترک خستگی به صورت درون‌دانه‌ای در سطح ادامه یافته است.

در شکل ۹ (پ)، سطح شکست نمونه با کمترین میزان کرنش اعمالی در دمای بالا نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که به دلیل تنش اعمالی کم، خطوط ساحلی در ناحیه خستگی قابل مشاهده است. در شکل ۹ (ت)، مشاهده می‌شود که رشد



شکل (۹): الف) شکست در اثر یک ترک مرزدانه‌ای بازشدگی دهانه ترک در سیکل‌های پایانی آزمون سبب اکسیداسیون موضعی در سطح شکست شده است. (نمونه H3)، ب) مشاهده می‌شود که یک ذره کاربیدی در سطح نمونه وجود دارد، با توجه به وجود تعداد زیادی از حفرات در اطراف این ذره، می‌توان گفت که این ذره احتمالاً یکی از محل‌های جوانه‌زنی ترک خستگی در نمونه است. همچنین مشاهده می‌شود که رشد ترک خستگی به صورت درون‌دانه‌ای در سطح ادامه یافته است (نمونه R1)، پ) به دلیل تنش اعمالی کم، خطوط ساحلی در ناحیه خستگی قابل مشاهده است. تصویر تا حدی اصلاح شده (نمونه H3) و ت) رشد ترک خستگی در مرحله شکست نهایی با شکست دندریت‌ها همراه بوده و به صورت درون دانه رخ می‌دهد. تصویر تا حدی اصلاح شده (نمونه R1).

۳-۴- بحث

در مراجع آمده است که برای سوپر آلیاژهای پایه نیکل با ریزساختار انجماد جهت‌دار تنش بحرانی برای برش ذرات γ' در دمای بالا حدود ۴۵۰-۶۰۰ MPa است؛ بنابراین سطوح مختلف تنشی انتخاب می‌شوند تا اثر فاز γ' بر مقاومت به خستگی در دمای بالا، مشاهده گردد. در تنش‌های کمتر از تنش بحرانی، نابجایی‌ها پشت ذرات γ' تجمع می‌کنند و سپس آنها را دور می‌زنند؛ اما در تنش‌های بیشتر از تنش بحرانی نابجایی‌ها ذرات γ' را می‌برند. طبق آنچه از مطالعه شبکه نابجایی‌ها در سوپر آلیاژ مورد مطالعه با ساختار انجماد جهت‌دار به دست آمده است، در دمای بالا و تنش‌های زیاد، مکانیزم سخت‌شوندگی سوپر آلیاژ ناشی از مرزهای آنتی فاز و نقص چیده شدن است ولی در تنش کم مکانیزم سخت‌شوندگی ناشی از حلقه‌های اوراوان^۵ است. هم‌زمان در فصل مشترک $\gamma - \gamma'$ صعود نابجایی‌ها مشاهده شده است. افزایش جزئی چگالی و برخورد نابجایی‌ها با یکدیگر در اثر افزایش میزان کرنش اعمالی باعث ایجاد قفل‌های لامرکاترلو

تشکیل جاگ در نابجایی‌های پیچی می‌شود. در نهایت افزایش قفل‌های لامرکاترلو^۶ سبب تشکیل نابجایی‌های غیر متحرک می‌شود. در نتیجه به منظور حفظ نرخ کرنش اعمالی، نیاز است تا تنش سیلان جهت رهایی نابجایی‌ها از موانع موجود یا تولید نابجایی‌های جدید، افزایش یابد. این امر منجر به افزایش چگالی نابجایی‌های متحرک در دمای بالا شده و با کاهش انطباق میان ذرات γ' با زمینه γ ، برش و لغزش و بازیابی نابجایی‌های داخل زمینه γ ذرات که مانع از حرکت نابجایی‌ها و افزایش صعود می‌شود استحکام دمایی سوپر آلیاژهای پایه نیکل هستند [۲۱-۱۸].

سخت بودن لغزش و بازیابی نابجایی‌های داخل ذرات γ' باعث افزایش استحکام دمای بالا در سوپر آلیاژهای می‌شود. بازیابی یا تشکیل شبکه نابجایی‌ها در اثر صعود مبتنی بر نفوذ نابجایی‌ها روی می‌دهد. در همین راستا مدل‌های مختلفی بر اساس لغزش نابجایی‌ها هم‌زمان با برهم‌کنش نابجایی‌ها، تعریف می‌شوند. این در حالی است که نرخ خزش در دمای آزمایش با بازیابی نابجایی‌ها در ذرات γ' و فصل مشترک

و به طور مشترک بر عمر خستگی (و خزش) تأثیر می گذارد. زمانی که پویایی آنها تعادل حاصل می شود، چرخه اشباع عمر تشکیل می شود؛ اما با افزایش زمان، حلقه های اوروان غالب است. در این حالت، تنش عبور ذرات γ' از رابطه (۳) به دست می آید:

$$\tau = Gb/r \quad (3)$$

که در این رابطه G ، مدل برشی، b بردار برگرز و r فاصله دو ذره γ' است. با افزایش زمان آزمون، درشت و قایقی شکل شدن فاز γ' و همچنین فاصله ذرات γ' از هم افزایش می یابد. از این رو، تنش برشی بحرانی اوروان کاهش می یابد؛ بنابراین، زمان بیشتری لازم است تا نابجایی ها ذرات γ' با اندازه بزرگ تر را ببرند [۲۷-۲۳].

وانگ و همکاران^۸ و ژو و همکاران^۹ در مطالعات خود نابجایی های زیگزاگ را مشاهده کردند که با جهت گیری مجدد ۹۰ درجه ای نشان دهنده وقوع لغزش متقاطع است. همچنین این نابجایی از فصل مشترک γ/γ' می تواند عبور کند. این نوع تغییر ساختار نابجایی ها، ناشی از لغزش متقاطع نابجایی های پیچی از صفحه (۱۱۱) به (۱۱-۱) در زمینه γ است [۲۸-۳۰].

لغزش متقاطع منجر به تشکیل نابجایی های دوتایی با زاویه ۶۰ درجه، در فصل مشترک γ/γ' می شود. توزیع ناهمگن این نابجایی ها مانع از حرکت نابجایی های بعدی [۳۸] و منجر به سخت شدن چرخه ای می شود [۲۹].

با این حال، به دلیل چگالی کم نابجایی ها هنگام آزمون در دامنه کرنش متوسط، باعث سخت شدن جزئی می شود. هم زمان، حضور تنها چند نابجایی ها نشان دهنده تغییر شکل پلاستیکی جزئی است که در آن رخ می دهد.

در برخی پژوهش ها گفته شده که افزودن مرجع عناصر آلیاژی دیرگداز مانند مولیبدن، نئوم و روتنیوم در زمینه γ ، باعث کاهش انرژی نقص چیده شدن در آلیاژ می گردد [۳۹]. علاوه بر این، انرژی فعال سازی لغزش نابجایی ها در فصل مشترک γ/γ' در دامنه تنش ۱٪، افزایش می یابد.

γ/γ' کنترل می شود. در نتیجه رشد ترک به دلیل برهم خوردن تعادل بین نرخ کرنش سختی و بازیابی روی می دهد. در نتیجه رشد ترک دانسیته نابجایی های متحرک افزایش می یابد. در نتیجه با افزایش تنش از یک حد مشخص، شبکه نابجایی ایجاد شده درون ذرات γ' و فصل مشترک γ/γ' بر میزان کرنش سختی غلبه کرده و در نتیجه سرعت رشد ترک افزایش می یابد. در مراجع، در دمای در حدود 800°C ، عیوب نقص چیده شدن و نیز حلقه های نابجایی در کنار در ریزساختار مشاهده شده است. هم زمان نشانه هایی از برش ذرات γ' توسط شبکه نابجایی ها گزارش شده است. هم زمان مشاهده شده که در اثر خزش چرخش و پیچش مرزها نابجایی هایی که ذرات γ' را می برند به راحتی می توانند در صفحات فشرده صعود کنند؛ بنابراین، مکانیسم تغییر شکل و رشد ترک خستگی به عوامل مختلفی بستگی دارد، مانند اندازه ذرات γ' ، درصد حجمی فاز استحکام دهنده γ' ، دما و تنش برای یک آلیاژ تعریف شده با ریزساختار مشخص، دو پارامتر اخیر مهم هستند [۲۶-۲۲].

مورفولوژی سطح شکست و اثر ذرات γ' بر لغزش نابجایی ها با زمان آزمایش متناسب است. هنگامی که زمان آزمایش کم است، ساختار رسوب های γ' مکعبی است و عموماً برای برش این ذرات به یک ابرنابجایی نیاز است. این ابرنابجایی ها معمولاً در فصل مشترک γ/γ' و به صورت شبکه های نابجایی ها تشکیل می شوند.

حین تغییر شکل، صعود ابرنابجایی های پیچی $a/2[101]$ باعث افزایش نرخ کرنش غیر الاستیک (ϵ_{in}) می شود. مطابق با رابطه (۲) میزان کرنش غیرالاستیک نسبت مستقیم با چگالی نابجایی ها دارد:

$$\epsilon_{in} = \rho_m b v \quad (2)$$

که در این رابطه ρ_m ، b و v به ترتیب چگالی نابجایی ها بردار برگرز و سرعت حرکت نابجایی است. از سوی دیگر، تعداد کمی از شبکه های نابجایی هستند که اطراف ذرات شکل گرفته که از برش γ' جلوگیری می کند. مکانیسم تغییر شکل ابرنابجایی ها و شبکه های نابجایی با یکدیگر رقابت می کنند

$$a/2 [-101] \rightarrow a/6 [-1 - 12] + SF + a/6 [-211] \quad (7)$$

$$a/2 [0 - 1 - 1] \rightarrow a/6 [1 - 2 - 1] + SF + a/6 [-1 - 1 - 2]$$

در مرحله بعدی، مطابق معادله (۸) دو نابجایی جزئی شاکلی در فصل مشترک دو صفحه لغزش واکنش نشان می‌دهند که نابجایی پله‌ای $a/6 [110]$ تشکیل می‌شود.

(۸)

$$a/6 [-211] + a/6 [-1 - 2 - 1] \rightarrow a/3 [-1 - 10]$$

در همین حال، نقص‌های چیده شدن روی صفحه (۱۱۱) باقی ماندند. به ترتیب و تشکیل نقص‌های چیده شدن ویژگی زیگزاگی زمانی که صعود می‌کند، در یک صفحه دیگر (۱۱۱) به $a/6 [-1-12]$ و $a/6 [-211]$ تجزیه می‌شود. متعاقباً، $a/6 [-1-12]$ با نابجایی جزئی شاکلی $a/6 [-1-1-2]$ مطابق با معادله (۹) تبدیل به یک نابجایی پله‌ای می‌شود:

(۹)

$$a/6 [-1 - 12] + a/6 [-1 - 1 - 2] \rightarrow a/3 [-1 - 10]$$

این نابجایی در تقاطع صفحات لغزش (۱۱۱) و (۱۱۱) قرار دارد و قادر به حرکت آزادانه نیست علاوه بر این، به‌طور مؤثر نقص‌های چیده شدن را با آن محدود می‌کند [۳۰-۳۲]. همان‌طور که توضیح داده شد، مکانیسم قفل‌های لامر-کاترل همراه با اثر تقویتی رسوبات γ' می‌تواند به‌طور مؤثر مانع حرکت نابجایی شود و بنابراین به سخت شدن چرخه‌ای کمک کرد. علاوه بر این، فرآیند برش ابرنابجایی‌ها در γ' می‌تواند نرم شدن چرخه‌ای را تسهیل کند [۳۰-۳۲]. از این رو، تغییر شکل پلاستیک در طول این فرآیند به انباشته شدن ادامه داد. در نهایت بر عمر خستگی کم چرخه سوپر آلیاژ تجربی تأثیر می‌گذارد.

۴- نتیجه‌گیری

مشاهده شد که در دامنه کرنش ۱٪، لغزش نابجایی‌ها در فواصل ذرات γ' ، باعث کاهش انرژی نقص چیده شدن می‌شود [۲۷-۳۱].

در سیستم لغزش (011)[111] مشاهده شده است که در ابر نابجایی تشکیل شده و با برش γ' تغییر شکل پلاستیک قابل توجهی را ایجاد می‌کند. در همین حال، نرم شدن آلیاژ حین بارگذاری سیکلی نیز به حرکت برشی سوپر نابجایی نسبت داده شد. در این مورد، اثر تقویتی رسوبات γ' ضعیف شده و در نتیجه مقاومت تغییر شکل سوپر آلیاژ کاهش می‌یابد.

واکنش ابرنابجایی‌های برشی شده به‌وسیله ذرات γ' را توان با معادله (۴) توصیف کرد:

$$a/2 [011] \rightarrow a/3 [121] + a/6 [112] + SF \quad (4)$$

در معادله (۴)، نابجایی $a/2 [011]$ به دو نابجایی تبدیل می‌شود: نابجایی $a/3 [121]$ ذرات γ' را بریده و در نتیجه فوق شبکه حاوی نقص‌های چیده شدن ایجاد می‌شود. درحالی‌که نابجایی $a/6 [112]$ در زمینه γ و در فصل مشترک γ/γ' باقی می‌ماند.

نقص‌های چیده شدن توزیع شده در فاصله بین ذرات γ' را بر اساس ساختار آنها می‌توان به دو دسته "مستقیم" و "زیگزاگ" تقسیم کرد [۲۷، ۳۰ و ۳۲].

تشکیل نقص‌های چیده شدن با شکل "مستقیم" در زمینه γ بر اساس معادله (۵) صورت می‌پذیرد:

$$a/2 [101] \rightarrow a/6 [112] + SF + a/6 [121] \quad (5)$$

نقص‌های چیده شدن "زیگزاگ" به نام قفل‌های لامر-کاترل شناخته می‌شوند. نابجایی کامل با بردارهای برگرز $a/2 [101]$ و $a/2 [011]$ به ترتیب در صفحات لغزش (۱۱۱) و (۱۱۱) حرکت کردند. متعاقباً دو واکنش‌های تجزیه صورت گرفت که می‌توان آن را به شرح زیر توصیف کرد:

(۶)

۵. مطالعه منحنی‌های هیستریزس نشان داد که در نیمه عمر آزمون خستگی، با افزایش دما، سطح داخلی منحنی هیستریزس افزایش یافته ولی تنش بیشینه وارد شده به نمونه کاهش و تنش کمینه افزایش می‌یابد. کاهش تنش بیشینه در کرنش اعمالی ۱٪ در حدود ۵۰۰ MPa است.

۶. جوانه‌زنی ترک‌های خستگی هم در دمای بالا و هم در دمای اتاق از سطح نمونه‌ها آغاز می‌شود. ذرات کاربید، فازهای یوتکتیک، ناصافی‌های سطحی و... محل‌های مرجع برای جوانه‌زنی ترک‌های خستگی هستند.

۷. در دمای بالا و در تنش‌های بالا مکانیزم سخت‌شوندگی عیوب نقص چیده شدن و مرزهای آنتی فاز هستند و در تنش‌های پایین حلقه‌های اوراوان عامل استحکام سوپر آلیاژ هستند. رشد ترک هنگامی روی می‌دهد که تعادل میان مکانیزم‌های کرنش سختی و بازیابی برهم بخورد.

سپاسگزاری

نویسندگان از شرکت مهندسی و ساخت پره توربین مپنا (پرتو) به خاطر فراهم نمودن مواد اولیه و نیز همکاری در مشخصه یابی نمونه‌های این پژوهش قدردانی می‌نمایند. نویسندگان این مقاله بابت تأمین هزینه‌های این از معاونت پژوهش و فناوری گروه مپنا تأمین تشکر می‌نمایند.

۵- مراجع

[۱] س.ا. آذر مهر و ک. شیروانی، تأثیر پلاتین بر رفتار خوردگی داغ نوع II پوشش‌های سیلیسم- آلومیناید حاوی سیلیسم زیر حد بحرانی، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۱۳، شماره ۳، ۱۳۹۸.

[2] D. W. Yun, S. M. Seo, H. W. Jeong & Y. S. Yoo, "The cyclic oxidation behaviour of Ni-based superalloy GTD-111 with sulphur impurities at 1100°C", Corrosion Science, vol. 90, pp. 392-401, 2015.

[3] N. S. Cheruvu, K. S. Chan & G. R. Leverant, "Cyclic Oxidation Behavior of Aluminide, Platinum Modified Aluminide, and MCrAlY Coatings on GTD-111", Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, vol. 122, pp. 50-54, 2000.

[4] Physical Metallurgy (Fifth Edition), "Physical Metallurgy of the Nickel-Based Superalloy Author links open overlay panel R.C. Reed", C.M.F. Rae, pp. 2215-2290, 2014.

در این پژوهش، به بررسی رفتار خستگی دمای اتاق و دمای بالای سوپر آلیاژ پایه نیکل با ریزساختار انجماد جهت‌دار (DS) پرداخته شد. آزمون‌های خستگی هم در دمای اتاق و هم در دمای بالا به روش کرنش کنترلی انجام شد. به‌منظور بررسی رابطه میان کرنش اعمالی و عمر نمونه‌ها از رابطه کافین-مانسون استفاده شد. پس از مطالعه ریزساختار نمونه‌ها بعد از انجام آزمون‌های مکانیکی نتایج زیر حاصل شد:

۱. عملیات حرارتی استاندارد که برای بهینه‌سازی ریزساختار سوپر آلیاژ پایه نیکل مورد مطالعه به کار می‌رود، شامل سه مرحله است. در ابتدا همگن‌سازی ریزساختار صورت می‌گیرد و پس از همگن‌سازی مرحله محلول سازی که به مدت ۲ ساعت و در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و سپس پیرسازی در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت. بررسی سختی نمونه‌ها نشان می‌دهد که در نتیجه عملیات حرارتی محلول سازی، سختی کاهش ولی با انجام پیرسازی، به علت جوانه‌زنی و رشد فاز γ' ثانویه، سختی افزایش می‌شود. سختی نمونه‌ها پس از انجام سیکل کامل عملیات حرارتی، در جهت رشد مرجع کمتر از جهت عمود بر آن است. اختلاف سختی در جهت مرجع رشد و جهت عمود بر آن حدود ۲٪ است.

۲. مقایسه منحنی‌های کافین-مانسون آزمون خستگی نشان داد که با افزایش دما، شیب و عرض از مبدأ منحنی کاهش می‌یابد. کاهش شیب منحنی حدود ۳۵٪ است.

۳. با افزایش دما، شکل‌پذیری نمونه افزایش یافته و هم‌زمان کرنش الاستیک انبساطی نیز در نمونه ایجاد می‌شود. در نتیجه در کرنش کل یکسان، میزان کرنش پلاستیک اعمالی به نمونه، با افزایش دما کاهش می‌یابد.

۴. در یک کرنش پلاستیک ثابت، مشاهده می‌شود که عمر در دمای اتاق حدوداً ۱۵ برابر عمر در دمای بالاست. با توجه به اینکه مکانیزم کنترل‌کننده شکست، رشد ترک است می‌توان نتیجه گرفت نرخ رشد ترک در دمای بالا حدود ۵ برابر دمای اتاق است. هم‌زمان نرخ جوانه‌زنی در دمای بالا ۳ برابر نرخ جوانه‌زنی در دمای اتاق است.

- [17] J. Salvat Cantó, S. Winwood, K. Rhodes & S. Birosc, "A study of low cycle fatigue life and its correlation with microstructural parameters in IN713C nickel based superalloy", *Materials Science & Engineering*, vol. A 718, pp. 19–32, 2018.
- [18] R. K. Raia, J. K. Sahub, S. K. Dasb, N. Paulosec, D. C. Fernandoc & C. Srivastavad, "Cyclic plastic deformation behaviour of a directionally solidified nickel base superalloy at 850 °C: Damage micromechanisms", *Materials Characterization*, vol. 141, pp. 120–128, 2018.
- [19] S. Nategh & S. A. Sajjad, "Dislocation network formation during creep in Ni-base superalloy", *Materials Science and Engineering A*, vol. 339, pp. 103–108, 2003.
- [20] W. Blun, *Z. Metallk.* 68 (1977) 484.
- [21] J. H. Gittus, *Acta Met.* 22 (6) (1974) 789.
- [22] J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, Oxford, 1964, p. 211.
- [23] H. E. Evans, K.R. Williams, *Phil. Mag.* 28 227, 1973.
- [24] Sh. Zhang, W. Ren, B. Ding, Y. Zhong, X. Yuan, T. Zheng, Zh. Shen, Y. Guo, Q. Li, Ch. Liu, J. Peng, J. Brnic, Y. Gao & P. K. Liaw, "Saturation effect of creep-fatigue cyclic-life for Nickel-based superalloy DZ445 under long-term tensile dwell periods at 900 °C", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 19, 2022.
- [25] T. Zhao, X. Hu, Y. Jiang, X. Teng, F. Liu, B. Li & et al, "Creep-fatigue rupture mechanism and microstructure evolution around film-cooling holes in nickel-based DS superalloy specimen," *Intermetallic*, vol.139, pp.107359, 2021.
- [26] L. Cui, J. Yu, J. Liu & X. Sun, "Microstructural evolutions and fracture behaviors of a newly developed nickel-base superalloy during creep deformation", *J Alloys Compd*, vol. 746, pp. 335e49, 2018.
- [27] B. Ding, W. Ren, Y. Zhong, X. Yuan, J. Peng, T. Zheng & et al, "Accuracy of the predicting for creep-fatigue cyclic life based on parameters in a characteristic cycle", *Eng Fract Mech*, vol. 255, pp. 107955, 2021.
- [28] W. Song, X. G. Wang, J. G. Li, L. H. Ye, G. C. Hou, Y. H. Yang, J. L. Liu, J. D. Liu, W. L. Pei, Y. Z. Zhou & X. F. Sun, "Effect of ruthenium on microstructure and hightemperature creep properties of fourth generation Ni-based single-crystal
- [5] S. A. Sajjadi, S. Nategh & R. I. L. Guthrie "Study of microstructure and mechanical properties of high performance Ni-base superalloy GTD-111", *Materials Science and Engineering*, vol. A325, pp. 484–489, 2002.
- [6] S. Highsmith Jr & W. S. Johnson, "Elevated temperature fatigue crack growth in directionally solidified GTD-111 superalloy", <https://doi.org/10.1111/j.14602695.2006.00950.x>
- [7] J. Choi, S. Wee, J. M. Koo, E. S. Chung, S. H. Kwon & C. S. Seok, "Thermomechanical fatigue characteristics of CMSX-4 applied to the high-pressure turbine first-stage single-crystal rotor blade", *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 34, pp. 1855–1862, 2020.
- [8] T. Babinský, I. Kuběna, I. Šulák, T. Kruml, J. Tobiaš & J. Polák, "Surface relief evolution and fatigue crack initiation in René41 superalloy cycled at room temperature", *Materials Science & Engineering*, vol. A 819, pp. 141520, 2021.
- [9] J. He, L. Lin, P. Hu, Ch. Xiao, Y. Kang & X. Wang, "Temperature dependence of low cycle fatigue for the Co-based single crystal superalloy", *International Journal of Fatigue*, vol. 177, 2023.
- [10] J. Wang, L. Yang, H. Lu, Zh. Wen, T. Liu, Q. Yin & Zh. Yue, "Research on low cycle fatigue damage and macroscopic anisotropic constitutive model of Ni-based single crystal superalloy at different temperatures", *International Journal of Fatigue*, vol. 177, 2023.
- [11] ASTM E606-19, https://doi.org/10.1520/E0606_E0606M-19, 2020.
- [12] ASTM E8 https://doi.org/10.1520/E0008_E0008M-16, 2016.
- [13] ASTM E21, <https://doi.org/10.1520/E0021-20>, 2020.
- [14] ASTM E112-13, <https://doi.org/10.1520/E011213R21>, 2021
- [15] F. D. León-Cázares, F. Monni, T. Jackson & et al, "Stress response and microstructural evolution of nickel-based superalloys during low cycle fatigue: physics-based modelling of cyclic hardening and softening", *Int. J. Plasticity*, vol. 128, pp. 102682, 2020.
- [16] D. Lee, I. Shin, Y. Kim, J. M. Koo & Ch. S. Seok, "A study on thermomechanical fatigue life prediction of Ni-base Superalloy", *International Journal of Fatigue*, vol. 62, pp. 62–66, 2014.

cryo-rolled FeCoCrNiMo0.2 high-entropy alloys", Mater. Sci. Eng, vol. A 866, pp. 144676, 2023.

[32] S. Chen, H. S. Oh, B. Gludovatz, S. J. Kim, E. S. Park, Z. Zhang, R. O. Ritchie & Q. Yu, "Real-time observations of TRIP-induced ultrahigh strain hardening in a dual-phase CrMnFeCoNi high-entropy alloy", Nat. Commun, vol. 11, 826, 2020.

superalloys", Mater. Sci. Eng, vol. A 772, pp. 138646, 2020.

[29] X. G. Wang, J. L. Liu, J. D. Liu, Y. Z. Zhou, J. G. Li, X. F. Sun, J. H. Do, B. G. Choi, I. S. Kim & C. Y. Jo, "Dependence of stacking faults in gamma matrix on low-cycle fatigue behavior of a Ni-based single-crystal superalloy at elevated temperature", Scripta Mater, vol. 152, pp. 94–97, 2018.

[30] D. Q. Qi, B. D. Fu, K. Du, T. T. Yao, C. Y. Cui, J. X. Zhang & H. Q. Ye, "Temperature effects on the transition from Lomer-Cottrell locks to deformation twinning in a NiCo-based superalloy", Scripta Mater, vol. 125, pp. 24–28, 2016.

[31] F. Chen, Y. B. Tan, S. Xiang, W. Shi & F. Liu, "Enhanced strengthening effect via nanotwinning in

۶- پی نوشت

- [1] Directional Solidification
- [2] In-Elastic
- [3] León-Cázares et al
- [4] Coffin-Manson
- [5] Orowan Loops
- [6] Lomer-Cottrell
- [7] Wang et al
- [8] Zhao et al

۷- پیوست ها

پیوست (۱): جدول نام گذاری نمونه ها، ثوابت و متغیرهای انجام آزمون خستگی

جدول (۱): نام نمونه ها و شرایط انجام آزمون خستگی در پژوهش حاضر

فرکانس بارگذاری	نسبت بار	کرنش	دمای انجام آزمایش	شرایط انجام آزمون	دمای انجام آزمایش
۰/۳Hz	صفر	٪۱	۲۵ °C	کرنش کنترلی	R1
		٪۱	۸۰۰ °C		H1
		٪۰/۶	۲۵ °C		R6
		٪۰/۶	۸۰۰ °C		H6
		٪۰/۳	۲۵ °C		R3
		٪۰/۳	۸۰۰ °C		H3

پیوست (۲): روند نمای انجام تحقیق



فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

تأثیر سرعت حرکت پین بر ریزساختار، خواص مکانیکی و زیست سازگاری کامپوزیت‌های سطحی Ti/HA ساخته شده به روش FSP

امیرحسین شهباز^۱، مهرداد عباسی^{۱*}، حامد ثابت^۱

۱- گروه مهندسی مواد و متالورژی، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران.

mabbasi@kiauo.ac.ir *

مقاله پژوهشی

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۳۰

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۱۸

کلید واژگان:

جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی

سرعت خطی

تیتانیوم

هیدروکسی آپاتیت

خواص فیزیوشیمیایی.

چکیده

تیتانیوم یکی از مهم‌ترین عناصر فلزی است که در بسیاری از صنایع از جمله هوافضا، پزشکی و خودرو سازی استفاده می‌شود. از سوی دیگر هیدروکسی آپاتیت (HA) یکی از مهم‌ترین مواد استفاده شده در صنایع پزشکی برای جایگزینی استخوان‌های آسیب‌دیده است. این مطالعه به بررسی اثر ریز ساختار بر خواص مکانیکی و زیست سازگاری کامپوزیت‌های سطحی Ti/HA ساخته شده با استفاده از روش جوشکاری اغتشاشی اصطکاکی (FSP) می‌پردازد. ریزساختار با سرعت‌های مختلف ۲۵-۷۰ میلی‌متر در دقیقه تغییر یافت. مطالعات ریز ساختاری نشان داد که سرعت‌های سرعت خطی کمتر (۲۵-۴۰ میلی‌متر در دقیقه) در مقایسه با سرعت‌های بالاتر (۵۰-۷۰ میلی‌متر در دقیقه) منجر به نقص‌های کمتری مانند حفره‌ها و ترک‌ها می‌شود. توزیع ناهمگن تر ذرات HA در ماتریس Ti در سرعت‌های سرعت خطی بالاتر به دلیل اثرات چرخش و نرخ سرد شدن بالاتر مشاهده شد. بررسی‌های مکانیکی نشان داد که استحکام کششی نهایی با افزایش سرعت خطی کاهش می‌یابد. مقادیر ۲۵، ۴۰، ۵۵ و ۷۰ میلی‌متر بر دقیقه به ترتیب ۸۶۵، ۷۴۸، ۷۵۶ و ۵۴۰ مگاپاسکال و ۴± درصد به دست آمد. همه نمونه‌ها زیست سازگاری بالایی از خود نشان دادند، اما بیشترین زیست سازگاری سلول‌ها در نمونه تولید شده با سرعت ۷۰ میلی‌متر در دقیقه بود که دارای مقدار بیشتری نقص و تجمع سطحی ذرات HA بود که بر رشد و تکثیر سلولی تأثیر می‌گذاشت. این یافته‌ها نشان می‌دهد که چگونه شرایط فرایند می‌تواند به‌طور قابل توجهی بر خواص مواد از جمله زیست سازگاری سلول در طول زمان تأثیر بگذارد.

The Effect of Pin Speed on the Microstructural, Mechanical, and Biological Properties of Ti/HA Surface Composites Produced by FSP Method

Amirhosein Shahbaz¹, Mehrdad Abbasi^{1*}, Hamed Sabet¹

1- Department of Materials Engineering, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

* mabbasi@kiauo.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Friction Stir Processing

Traverse Speed

Titanium

Hydroxyapatite

Physicochemical Properties.

Abstract

Titanium is one of the most important metal elements used in many industries including aerospace, medicine, and automotive. On the other hand, hydroxyapatite (HA) is one of the most important materials used in the medical applications to replace damaged bones. This research explored the influence of microstructure on the mechanical, electrochemical, and biological characteristics of Ti/HA surface composites created through the FSP method. The microstructure was modified by varying traverse speeds within the range of 25–70 mm/min. Examination of the microstructure revealed that lower traverse speeds (25–40 mm/min) resulted in fewer defects such as voids and cracks compared to higher speeds (55–70 mm/min). Higher traverse speeds led to a more heterogeneous distribution of HA particles in the Ti matrix due to increased stirring effects and cooling rates, resulting in more voids and cracks. Mechanical assessments indicated a decrease in ultimate tensile strength with increasing traverse speed. The values for samples at 25, 40, 55, and 70 mm/min were recorded as 865 MPa, 748 MPa, 756 MPa, and 540 MPa, respectively, with a $\pm 4\%$ standard deviation. While all samples exhibited high biocompatibility, the sample produced at a speed of 70 mm/min, which had a higher number of defects and surface agglomeration of HA particles, showed the highest cell viability. These findings highlight the significant impact of processing conditions on material properties, affecting susceptibility to localized forms of cell viability over time.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Amirhosein Shahbaz, Mehrdad Abbasi, Hamed Sabet, The Effect of Pin Speed on the Microstructural, Mechanical, and Biological Properties of Ti/HA Surface Composites Produced by FSP Method, New Process in Material Engineering, 2024, 18(3), 45-57.

۱- مقدمه

تیتانیوم (Ti) به دلیل خواص مکانیکی عالی، زیست سازگاری و مقاومت در برابر خوردگی، یک ماده پر کاربرد در ایمپلنت‌های ارتوپدی و دندان‌سازی است [۱]. یکی از چالش‌های ایمپلنت‌های ارتوپدی تیتانیوم، زیست فعالی پایین آن‌هاست. در حالی که Ti یک ماده زیست سازگار است، نمی‌تواند رشد و بازسازی استخوان را به تنهایی تحریک کند. در نتیجه، ادغام ایمپلنت^۱ می‌تواند بیشتر از حد مطلوب طول بکشد یا در برخی موارد اصلاً رخ ندهد [۲-۳]. برای رسیدگی به این موضوع، محققان استراتژی‌های مختلفی را برای بهبود زیست فعالی ایمپلنت‌های Ti ایجاد کرده‌اند. یک رویکرد شامل اصلاح سطح ایمپلنت از طریق تکنیک‌هایی مانند اسپری پلاسما، اچ کردن، یا سندبلاست [۴] است. این روش‌ها سطح را زبر می‌کنند که مساحت کلی آن را افزایش می‌دهد و محیطی ایجاد می‌کند که سلول‌های استخوانی را تشویق می‌کند تا در اطراف آن بچسبند و رشد کنند. استراتژی دیگر شامل پوشاندن ایمپلنت با موادی است که باعث رشد استخوان می‌شود، مانند هیدروکسی آپاتیت (HA) که از مواد معدنی شبیه به استخوان طبیعی موجود در بدن ما ساخته شده است [۵-۶]. پوشش HA سطح بهتری را برای سلول‌های استخوانی برای تشکیل بافت استخوانی جدید فراهم می‌کند و در عین حال ادغام استخوانی^۲ بین سطوح ایمپلنت و بافت‌های بومی را نیز بهبود می‌بخشد [۷]. به‌طور کلی، این راه‌حل‌ها به غلبه بر مشکلات مربوط به زیست فعالی کم مرتبط با ایمپلنت‌های ارتوپدی Ti کمک می‌کنند و بهبود قابل توجهی را در عملکرد بیماران پس از جراحی ارائه می‌دهند.

HA یک ماده سرامیکی زیست سازگار است که به‌طور گسترده به‌عنوان پوشش روی ایمپلنت‌های فلزی برای افزایش یکپارچگی استخوانی آن‌ها و کاهش خطر شکست ایمپلنت استفاده می‌شود [۸]. با این حال، خواص مکانیکی ضعیف پوشش‌های HA خالص کاربرد آن‌ها را در مناطق بارگذاری و تحت تنش^۳ محدود می‌کند. برای غلبه بر این محدودیت، چندین مطالعه بر روی توسعه پوشش‌های

کامپوزیتی با ترکیب HA با مواد دیگر مانند Ti [۹] تمرکز کرده‌اند. کامپوزیت‌های Ti-HA یک راه‌حل امیدوارکننده برای بهبود سطح ایمپلنت‌های Ti هستند. با ترکیب HA که یک ماده معدنی طبیعی موجود در استخوان و دندان است، بر روی سطوح Ti، زیست فعالی ایمپلنت را می‌توان به‌طور قابل توجهی افزایش داد. علاوه بر خواص زیست سازگاری، HA التهاب ناشی از یون‌های فلزی آزاد شده از ایمپلنت‌های فلزی قدیمی را کاهش می‌دهد [۱۰]. بیمارانی که ایمپلنت‌های با پوشش HA دریافت می‌کنند به دلیل افزایش انسجام استخوانی با بافت طبیعی استخوان و همچنین نتایج طولانی مدت بهتر، به دلیل بستر پایداری که برای رشد استخوان جدید فراهم می‌کند، زمان بهبودی سریع‌تری را تجربه می‌کنند [۱۱]. به‌طور کلی، این مزایا کامپوزیت‌های Ti-HA را به گزینه‌ای جذاب برای جراحانی که به دنبال بهینه‌سازی نتایج جراحی موفقیت‌آمیز پس از جراحی ایمپلنت ارتوپدی هستند، تبدیل می‌کند.

توسعه کامپوزیت‌های سطحی Ti-HA انقلابی در زمینه ایمپلنتولوژی ارتوپدی ایجاد کرده است. با ترکیب HA بر روی سطوح Ti، ایمپلنت‌ها را می‌توان زیست فعال‌تر کرد که بهتر با بافت استخوان ترکیب شود [۱۵-۱۲]. در حالی که روش‌های مختلفی برای ساخت این کامپوزیت‌های سطحی وجود دارد، فرایند اغتشاشی اصطکاکی (FSP) به دلیل مزایای منحصر به فرد خود، یک روش برجسته شناخته شده است [۱۶-۱۵].

FSP پیوند سطحی قوی بین دو ماده را تقویت می‌کند و در عین حال آسیب حرارتی را کاهش می‌دهد و ساختار کریستالی ذرات HA را حفظ می‌کند که در ترویج یکپارچگی استخوانی حیاتی است. اگرچه هزینه‌های تجهیزات می‌تواند بیشتر از فرآیندهای پوشش سنتی باشد، بسیاری از جراحان آن را سرمایه‌گذاری ارزشمندی می‌دانند زیرا پوشش‌های ثابتی را ارائه می‌دهد که چسبندگی عالی را ارائه می‌دهد و در نتیجه نتایج طولانی مدت بهتری را برای بیمارانی که تحت عمل جراحی ایمپلنت ارتوپدی قرار می‌گیرند، ارائه می‌دهد [۱۹-۱۷]. FSP یک تکنیک حالت

جامد است که برای ساخت پوشش‌های کامپوزیتی بر روی بسترهای فلزی استفاده می‌شود. FSP شامل استفاده از یک ابزار دوار و چرخشی است که گرما تولید می‌کند و مواد بستر را به حالت پلاستیک می‌برد و امکان ادغام مواد پرکننده را در سطح فراهم می‌کند [۲۳-۲۰].

تحقیقات متعددی استفاده از Ti به عنوان ماده اولیه و پودرهای تقویت‌کننده مختلف در نانو کامپوزیت‌ها را با هدف اولیه افزایش سختی و خواص سطحی نمونه‌ها با استفاده از روش FSP مورد بررسی قرار داده‌اند. نمونه‌های قابل توجه شامل TiO₂، TiN، TiC، CNT، HA، SiC به عنوان تقویت‌کننده در مطالعات قبلی استفاده شده است. اخیراً یک مطالعه، بر روی استفاده از CNTها به عنوان مواد تقویت‌کننده برای زمینه تیتانیوم از طریق فرآیند FSP متمرکز شده است. نتایج نشان داد که افزایش تعداد پاس‌ها منجر به افزایش استحکام و سختی می‌شود. این پدیده را می‌توان به توزیع بهبودیافته نانولوله‌های کربنی درون دانه‌های تبلور مجدد یافته، نسبت داد [۱۹].

علاوه بر این، زیست سازگاری آلیاژهای تیتانیوم یک جنبه حیاتی است که اهمیت قابل توجهی دارد، حتی گاهی اوقات از افزایش خواص مکانیکی نیز پیشی می‌گیرد. FSP یک روش مؤثر برای تولید پوشش‌های کامپوزیت HA /Ti با خواص مکانیکی و زیست سازگاری بهبودیافته است [۱۵-۱۶]. در حالی که تحقیقات محدودی در مورد این موضوع انجام شده است، در ادامه بر دو مطالعه مرتبط منتشر شده متمرکز می‌شویم.

در یک مطالعه خدابخشی و همکاران [۱۵] بر روی نقشه‌برداری ساختاری جهت‌گیری و خصوصیات بافتی یک نانو کامپوزیت سطحی CP-Ti/HA که از طریق FSP تولید شده بود، متمرکز شدند. آن‌ها از تجزیه و تحلیل پراش پراکندگی برگشتی الکترون (EBSD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای ایجاد ارتباط بین ویژگی‌های ریزساختاری و بافت کریستالوگرافی تشکیل شده به دلیل جریان مواد و پدیده‌های بازیابی دینامیکی^۴ در نمونه تیتانیومی نانو کامپوزیت سطحی CP-Ti/HA استفاده

کردند. نمونه‌های تغییر شکل پلاستیک شدید در دمای بالا از طریق FSP منجر به جذب نیتروژن و اکسیژن در ساختار زیرلایه تیتانیومی شد و در نتیجه ساختاری با دانه فوق‌العاده ریز هم‌محور با اندازه متوسط $> 1/4$ میکرومتر در سطح هر دو نمونه تشکیل شد.

تا جایی که می‌دانیم، رحمتی و همکاران [۱۵] و خدابخشی و همکاران [۱۶] تنها افرادی بودند که بر روی کامپوزیت سطحی HA/Ti پژوهش نموده‌اند. آن‌ها با استفاده از روش FSP، خواص مکانیکی و جهت‌گیری فازی را بررسی نمودند.

با این حال، این مطالعات اطلاعاتی را در رابطه با تأثیر پارامترهای فرایند بر روی این کامپوزیت‌ها ارائه ننمودند. علاوه بر این، هیچ تحقیقی برای بررسی چگونگی تأثیر تغییر پارامترهای فرآیند بر خواص مهم، مانند ویژگی‌های زیست سازگاری این کامپوزیت‌ها، ارائه نداده است؛ بنابراین، این مطالعه با هدف بررسی رفتار زیست پزشکی و مکانیکی پوشش‌های کامپوزیت HA /Ti بر روی بسترهای Ti اعمال شده توسط FSP انجام شد. این مطالعه با هدف ارزیابی اثرات پارامترهای مختلف پردازش بر روی خواص کامپوزیت سطح و تعیین پتانسیل آن‌ها برای استفاده در کاربردهای زیست پزشکی انجام شد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها

ورق Ti (CP-Ti درجه ۲) به ابعاد $300 \times 200 \times 10$ میلی‌متر مکعب به عنوان فلز پایه (BM) تهیه شد. آنالیز عنصری ورق Ti با استفاده از طیف‌سنجی انتشار نوری (OES) اندازه‌گیری شد و نتایج در جدول ۱ ارائه شده است. پس از آن، ورق Ti به صورت مکانیکی پولیش شد تا لایه اکسید و سایر آلودگی‌ها حذف شود.

از نانوذرات HA (> 200 نانومتر، خلوص ۹۹/۹٪، نانچینگ، چین) استفاده شد. برای فرآیند FSP از یک ابزار استوانه‌ای کاربید تنگستن با قطر شانه ۱۸ میلی‌متر و یک پین مخروطی با قطر کوچک ۵ میلی‌متر، قطر بزرگ ۶ میلی‌متر و ارتفاع ۴ میلی‌متر استفاده شد. چهار شیار با عمق ۳/۵ میلی‌متر و عرض

برای اطمینان از صحت داده‌ها، نتایج پس از پنج تکرار به صورت میانگین گزارش شد. سپس سطوح شکسته شده نمونه‌ها با استفاده از آنالیز FESEM مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۴- خواص زیست سازگاری

۲-۴-۱- آزمون MTT

محلولی از PBS حاوی MTT با ۵ mg/ml تهیه و در دمای ۱ درجه سانتی‌گراد در یک محفظه تاریک نگهداری شد. سلول‌های ۲۹۲-G در صفحات ۲۴۰-چاهکی با غلظت ۱/۳ × ۱۰^۴ سلول در چاه کشت داده شدند و به مدت ۲۴ تا ۷۲ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد و با رطوبت در حدود ۹۰ درصد انکوبه شدند. محیط رشد RPMI-۱۶۴۰ که شامل سرم جنین گاوی (۱۰٪) و پن-سترب (۱٪) بود، به عنوان محیط کشت سلول‌ها استفاده شد. پس از زمان‌های مشخص شده انکوباسیون، محیط رشد از هر چاهک خارج شد و مخلوطی شامل محیط رشد شامل محلول MTT (۱۰٪) به آن اضافه شد. سپس این چاه‌ها به مدت چهار ساعت در شرایط مشابه در یک محفظه تاریک که در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد نگهداری می‌شود، انکوبه شدند. پس از این مرحله، محیط حاوی MTT با دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) جایگزین شد که کریستال‌های آبی تشکیل شده در طول انکوباسیون را حل کند. حلال در هر چاه پس از گذشت پانزده دقیقه دیگر قبل از خواندن توسط دستگاه ELISA reader برای اندازه‌گیری سطوح جذب به طور خاص در طول موج‌های تقریباً ۷۰۰ نانومتر، پیت شد.

۲-۳- نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ نوری از چهار نمونه Ti که با نانوذرات HA با استفاده از FSP با سرعت‌های سرعت خطی ۲۵، ۴۰، ۵۵ و ۷۰ میلی‌متر بر دقیقه ترکیب شده‌اند، در شکل ۱(ب) نشان داده شده است. ریزساختار نمونه‌های FSP شده را می‌توان به مناطق مختلفی تقسیم کرد که هر کدام دارای ویژگی‌های متمایز هستند. این مناطق در شکل ۱(ب) نشان داده شده است. منطقه چرخش در مرکز ناحیه FSP شده که

۱/۵ میلی‌متر در طول ورق Ti ایجاد شد. پس از شستن و تمیز کردن ورق Ti، نانوذرات HA به صورت خمیر با استفاده از محلول آب-PVA مخلوط شده و با استفاده از کاردک داخل شیار پر شدند. سپس، یک فرآیند FSP شامل سه گذر در امتداد شیار برای توزیع همگن ذرات HA در بستر Ti انجام شد. فرآیند FSP در سرعت‌های سرعت خطی مختلف ۲۵، ۴۰، ۵۵ و ۷۰ میلی‌متر بر دقیقه با سرعت دورانی (۱۲۰۰ دور در دقیقه) با استفاده از ابزار فوق‌الذکر انجام شد. این روش به صورت شماتیک در شکل ۱(الف) نشان داده شده است. آماده سازی نمونه برای ارزیابی فاز، ریز ساختار، مکانیکی و بیولوژیکی نشان داده شده است. با توجه به این شکل، نمونه‌های مختلف به صورت طولی (در امتداد محور FSP) برای آزمایش کشش و سایر ارزیابی‌ها با استفاده از دستگاه وایرکات EDM برش داده شدند.

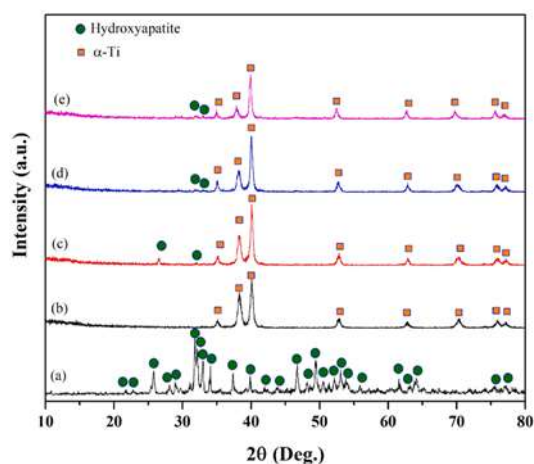
۲-۲- مشخصه یابی

برای ارزیابی فاز نمونه‌ها، پراش پرتو ایکس (XRD؛ Panalytical Xpert PRO) با منبع تابش Cu-ka در محدوده ۱۰-۸۰ درجه، با سرعت اسکن ۲ درجه در دقیقه استفاده شد. فازها با استفاده از نرم‌افزار نسخه PANalytical HighScore Plus شناسایی شدند. برای بررسی ریز ساختار و توزیع ذرات HA در ماتریس Ti، آزمون میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (TESCAN Mira3، FESEM) انجام شد. آنالیز طیف سنجی پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDS) نیز برای بررسی ترکیب شیمیایی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳- خواص مکانیکی

آزمون کشش مطابق با استاندارد ASTM E8M انجام شد. طبق این استاندارد، نمونه‌های استخوانی شکل با عرض ۶ میلی‌متر و طول گیج ۱۳ میلی‌متر، همان‌طور که در شکل ۱(الف) نشان داده شده است، تهیه شدند. تمام آزمایش‌های کششی در دمای اتاق با سرعت ثابت ۰/۲ میلی‌متر در دقیقه با استفاده از آزمون یونیورسال SANTAM انجام شد.

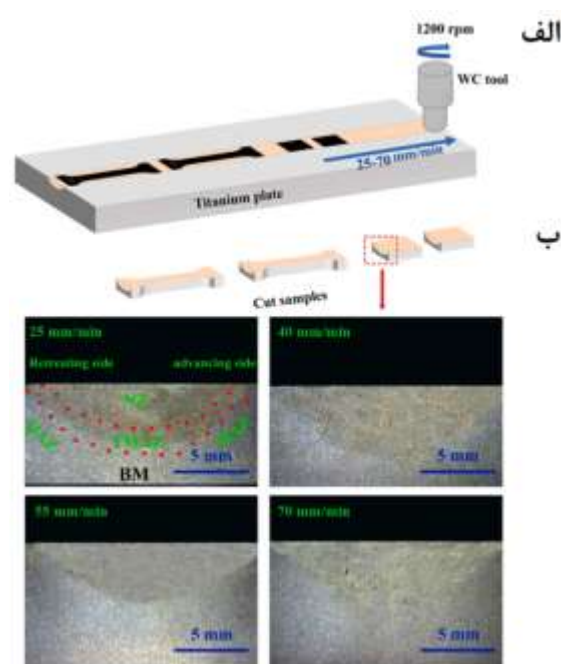
است که ابزار در همان جهت حرکت خود می‌چرخد، در حالی که در سمت عقب‌نشینی، مخالف حرکت خود می‌چرخد. این امر منجر به تفاوت در ریزساختار و خصوصیات بین این دو منطقه می‌شود. در سمت پیشروی، تغییر شکل پلاستیک مواد به دلیل نیروهای برشی زیاد اعمال شده توسط ابزار FSP که منجر به پالایش دانه می‌شود، رخ می‌دهد. این دانه‌های ریزتر، از تبلور مجدد دینامیکی فلزاتی که تحت دماهای بالا تولید شده توسط فرآیند FSP دچار تغییر شکل پلاستیکی شدید شده‌اند، حاصل می‌شود. از سوی دیگر، در طرف‌های عقب‌نشینی^۸، سطوح نسبتاً پایین‌تری از تنش در مقایسه با سمت پیشرونده وجود دارد که منجر به ساختار دانه‌ای درشت‌تر، تخلخل بالاتر و استحکام کمتر در مقایسه با سمت پیشرو می‌شود [۲۴]. به‌طور خاص، در سرعت‌های سرعت خطی پایین‌تر (یعنی ۲۵-۴۰ میلی‌متر در دقیقه)، عیوب کمتری مانند فضای خالی و تخلخل، در مقایسه با سرعت‌های بالاتر (یعنی ۵۵-۷۰ میلی‌متر در دقیقه) مشاهده می‌شود. این امر نشان می‌دهد که یک محدوده بهینه برای سرعت خطی هنگام استفاده از FSP برای ترکیب نانوذرات HA بر روی سطوح Ti وجود دارد.



شکل (۲): الگوهای XRD: (الف) نانوذرات HA و نمونه‌های FSP شده با سرعت‌های سرعت خطی مختلف، (ب) ۲۵ میلی‌متر در دقیقه، (ج) ۴۰ میلی‌متر در دقیقه، (د) ۵۵ میلی‌متر در دقیقه و (ه) ۷۰ میلی‌متر در دقیقه.

بر اساس الگوی XRD نمونه‌های FSP شده، نشان داده شده در شکل ۲، پیک‌های ضعیف HA را می‌توان در مقایسه با

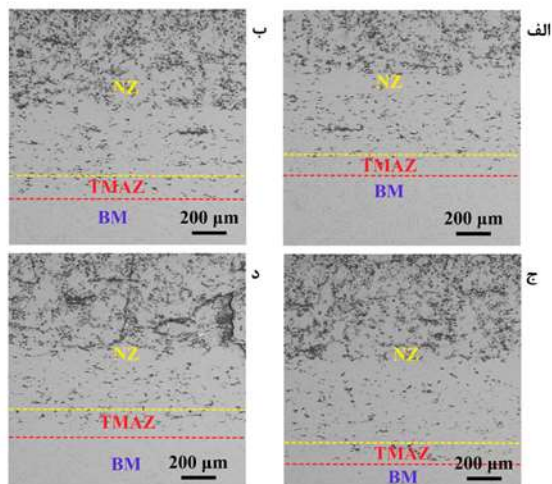
ابزار از آن عبور کرده است، قرار دارد. در این منطقه، تغییر شکل پلاستیک شدید به دلیل دمای بالا ایجاد شده توسط گرمایش ناشی از اصطکاک و اختلاط مکانیکی مواد رخ می‌دهد. منطقه متأثر از حرارت^۵ (HA Z) در مجاورت منطقه چرخش قرار دارد و دماهای بالایی را تجربه می‌کند، اما مانند منطقه چرخش دچار تغییر شکل پلاستیکی یا اختلاط قابل توجهی نمی‌شود. در نتیجه، رشد دانه می‌تواند رخ دهد و باعث ایجاد دانه‌های درشت‌تر در نزدیکی مرز آن، با مواد پایه شود.



شکل (۳): (الف) شماتیک فرآیند FSP و آماده سازی نمونه همراه با و (ب) تصاویر نوری از سطح مقطع نمونه‌های FSP با سرعت‌های سرعت خطی مختلف.

منطقه تحت تأثیر مکانیکی حرارتی^۶ (TMAZ) اطراف HA Z است که درجه خاصی از ورودی گرما را در طول عملیات تجربه می‌کند، اما کمتر از آنچه توسط HA Z تجربه می‌شود، است. همچنین این منطقه درجاتی از تغییر شکل پلاستیکی ناشی از عمل چرخش که منجر به تغییر در ریزساختار می‌شود را تجربه می‌کند. منطقه ناگت^۷ (NZ) به‌طور خاص به بخش مرکزی در SZ اشاره دارد که در آن فشرده‌ترین فرایند مکانیکی انجام می‌شود و همچنین جایی که بالاترین درجه حرارت وجود دارد. سمت پیشروی جایی

خطی منجر به تشدید عیوب ریزساختاری مانند ترک‌ها، حفره‌ها و تخلخل در منطقه چرخش می‌شود. توزیع ناهمگن و وجود شکاف‌ها و حفره‌های بزرگ را می‌توان به‌ویژه در نمونه FSP شده با سرعت خطی ۷۰ میلی‌متر در دقیقه مشاهده نمود (شکل ۳(د)).



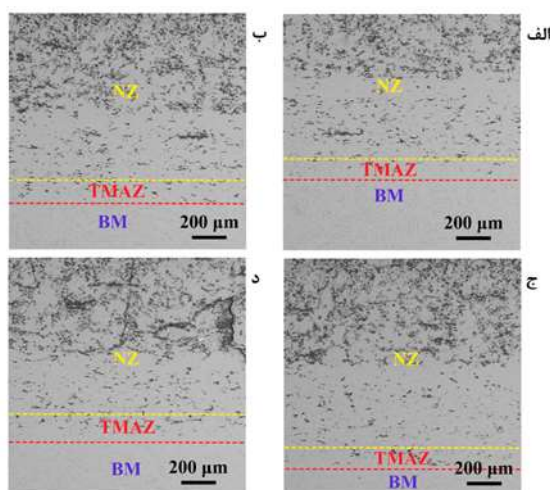
شکل (۳): تصاویر FESEM الکترون‌های پس پراکنده از سطح مقطع نمونه‌های FSP شده با سرعت خطی متغیر: الف) ۲۵ میلی‌متر در دقیقه، ب) ۴۰ میلی‌متر در دقیقه، ج) ۵۵ میلی‌متر در دقیقه و د) ۷۰ میلی‌متر در دقیقه.

در سرعت‌های سرعت خطی بالاتر، زمان کمتری برای پراکنده شدن گرما از ناحیه چرخش وجود دارد که منجر به دماهای پایین‌تر و زمان‌های در معرض قرارگیری کوتاه‌تر می‌شود. این امر می‌تواند به دلایل مختلفی منجر به ایجاد حفره شود. یکی از این دلایل این است که سرعت خطی بالا احتمال ادغام کامل بین نواحی مجاور را افزایش می‌دهد و در نتیجه فضاهای خالی ایجاد می‌شود. علاوه بر این، در سرعت‌های سرعت خطی بالا، زمان کافی برای خروج حباب‌های گاز تولید شده در طول فرآیند از فلز مذاب قبل از انجماد وجود ندارد که منجر به محبوس شدن حباب‌های گاز در منطقه FSP و در نتیجه ایجاد حفره می‌شود. در نهایت، تنش‌های حرارتی ناشی از چرخه‌های (سیکل‌های) گرمایش و سرمایش سریع مرتبط با سرعت‌های سرعت خطی بالا نیز می‌تواند به تشکیل فضای خالی در منطقه FSP کمک کند. سرعت خطی بالا همچنین می‌تواند منجر به

Ti مشاهده کرد. با مقایسه ضریب تضعیف جرم^۹ بالای Ti (۲۰۸ سانتیمتر مربع بر گرم) با HA (۸۷ سانتیمتر مربع بر گرم) [۲۵]، می‌توان چنین استنباط کرد که زمینه Ti مقدار قابل توجهی از پرتو ایکس پراش شده را جذب می‌کند و لذا باعث می‌شود فاز HA و شدت پیک‌های HA کم به نظر برسد. همان‌طور که در الگوی XRD نمونه FSP شده با سرعت خطی ۲۵ میلی‌متر در دقیقه نشان داده شده است، پیک‌های HA مشاهده نمی‌شوند. با بررسی دقیق‌تر الگوی XRD نمونه‌های FSP شده، آشکار شد که شدت قله‌های HA در سرعت‌های سرعت خطی بالاتر برجسته‌تر می‌شود. این تغییر در شدت را می‌توان به توزیع متفاوت فازها در سطح نمونه نسبت داد که ناشی از سرعت خطی است. این امکان وجود دارد که سرعت خطی بالاتر باعث شده است که فاز HA به سمت سطح کامپوزیت برود و در نتیجه شدت پیک‌های مربوطه در الگوی XRD افزایش یابد. به‌منظور به دست آوردن درک عمیق‌تر از این پدیده، تحقیقات بیشتر می‌تواند شامل تجزیه و تحلیل ریزساختار و توزیع فاز در نمونه‌ها با استفاده از تکنیک‌هایی مانند SEM و EDS باشد. این تکنیک‌های مکمل می‌توانند بینش‌های ارزشمندی در مورد توزیع فضایی فاز HA و برهمکنش آن با ماتریس Ti، در نتیجه درک جامع‌تری از چگونگی تعیین تأثیر سرعت عبور بر ویژگی‌های سطح نمونه‌های کامپوزیت ارائه می‌دهد.

شکل ۳ تصاویر FESEM از سطح مقطع یک مقطع در منطقه چرخش را در نمونه‌های FSP شده با سرعت‌های سرعت خطی متفاوت نشان می‌دهد که با استفاده از الکترون‌های پس-پراکنش^{۱۰} گرفته شده‌اند. به‌طور کلی، ذرات HA در این تصاویر تیره‌تر به نظر می‌رسند که در ماتریس Ti با پراکنش مناسب قرار گرفته‌اند. توزیع همگن بیشتر ذرات HA در ریزساختار نمونه‌های FSP شده با سرعت خطی ۲۵ و ۴۰ میلی‌متر در دقیقه قابل مشاهده است (شکل ۳(الف) و (ب)). با این حال، افزایش سرعت خطی در FSP منجر به توزیع ناهمگن تر ذرات HA در ماتریس Ti شده است. علاوه بر این، مشهود است که افزایش سرعت

ندارد. این امر می‌تواند به تجمع ذرات در این مناطق به دلیل تفاوت در شرایط ریزساختاری محلی در مقایسه با سایر مناطق در طول منطقه FSP منجر شود. علاوه بر این، اثرات تجمع در این مناطق به دلیل افزایش غلظت ذرات مشاهده شد [۲۸]. با این حال، افزایش سرعت خطی منجر به تشکیل ترک در نمونه‌های FSP شده در سرعت‌های ۵۵ و ۷۰ میلی‌متر بر دقیقه شد (که در شکل ۱ (ج) و (د) مشاهده می‌شود). ترک‌ها به شیب‌های حرارتی بالا ناشی از چرخه‌های گرمایش و سرمایش سریع در طول عملیات با سرعت خطی افزایش یافته، نسبت داده می‌شوند. این تنش‌های حرارتی می‌توانند به دلیل انقباض یا انقباض مواد در هنگام انجماد باعث ترک خوردن شوند [۲۹].



شکل (۴): تصاویر FESEM الکترون‌های پس پراکنده از سطح مقطع نمونه‌های FSP شده در سمت عقب‌نشینی: الف) ۲۵ میلی‌متر در دقیقه، ب) ۴۰ میلی‌متر در دقیقه، ج) ۵۵ میلی‌متر در دقیقه و د) ۷۰ میلی‌متر در دقیقه.

برای ارزیابی دقیق نواحی تیره (HA) و روشن (Ti) و مقایسه سطح بالایی نمونه‌ها، تصاویر FESEM همراه با آزمایش نقشه EDS از سطح بالایی نمونه‌ها گرفته شد. نتایج برای نمونه‌های FSP با سرعت خطی ۲۵-۷۰ میلی‌متر در دقیقه در شکل ۵ ارائه شده است.

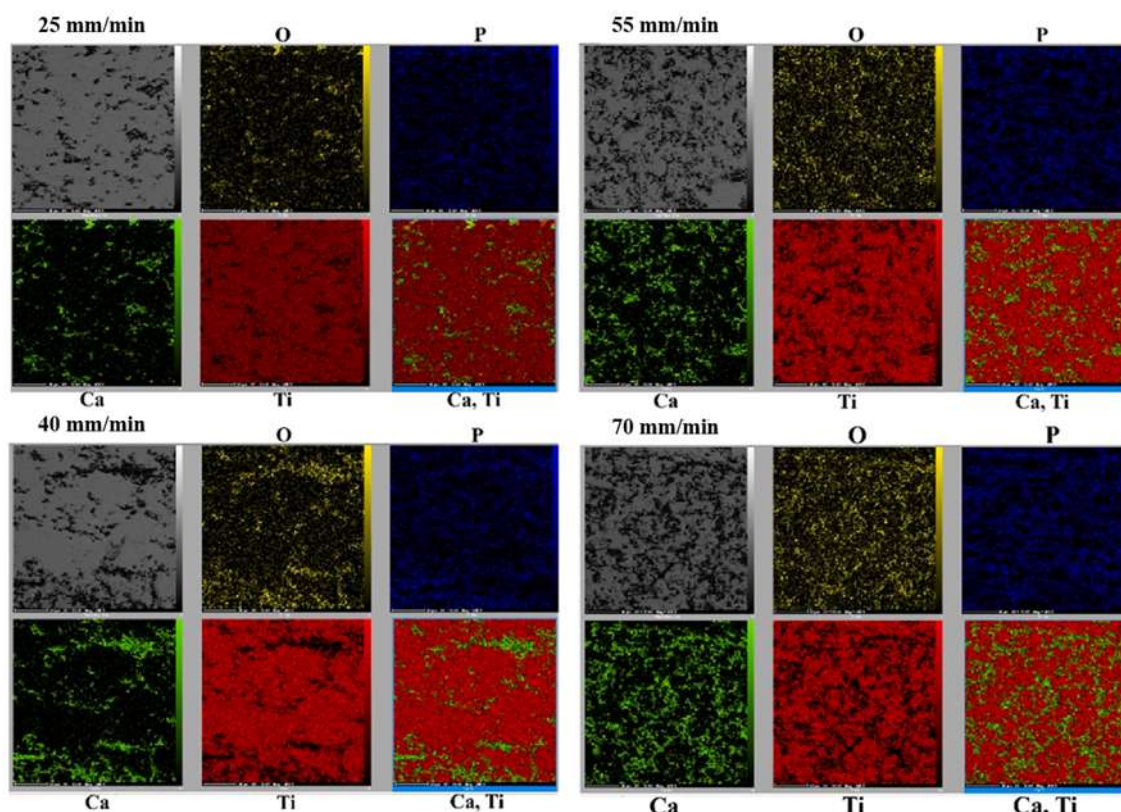
ایجاد ترک در ناحیه FSP به دلیل افزایش نرخ سرد شدن شود که منجر به سطوح بالاتر تنش‌های پسماند و حساسیت بیشتر به ترک می‌شود. این مورد به‌ویژه در ساخت کامپوزیت بسیار مهم است، زیرا شامل دو یا چند فاز با ضرایب انبساط متغیر است و نرخ‌های خنک‌کننده بالا می‌تواند منجر به تنش‌های حرارتی و ترک شود [۲۶].

همچنین از تصاویر میکروسکوپی می‌توان دریافت که کسر ذرات HA در NZ بیشتر از سایر مناطق چرخش است. همچنین افزایش سرعت خطی باعث کسر بیشتری از این ذرات در NZ شده است.

NZ تغییر شکل پلاستیک شدید و گرمایش موضعی را در طول FSP تجربه می‌کند. در نتیجه، مواد تحت تبلور مجدد دینامیکی قرار می‌گیرند که اصلاح دانه^{۱۱} و توزیع مجدد ذرات را در منطقه FSP ارتقا می‌دهد.

این فرآیند منجر به توزیع یکنواخت‌تر ذرات در داخل جوش می‌شود و غلظت بالاتری در ناحیه قطعه به دلیل نزدیکی آن به پین و شانه ابزار دوار مشاهده می‌شود. علاوه بر این، هنگامی که مواد در حین چرخش در اطراف پین ابزار جریان می‌یابند، یک ناحیه از فضای خالی ایجاد می‌کند که در آن پیوند حالت جامد بین سطوح مجاور ایجاد می‌شود. این امر بیشتر به افزایش محتوای ذرات در این منطقه در مقایسه با سایر مناطق در طول منطقه FSP کمک می‌کند [۲۷].

ریزساختار نمونه‌ها مشاهده جالبی را نشان داد. تجمع بیشتری از ذرات در سمت عقب‌نشینی نمونه‌ها مشاهده شد که توزیع ناهمگن‌تری را در مقایسه با مناطق دیگر نشان داد. این پدیده در شکل ۴ مشهود است. علاوه بر این، اثرات تجمع ذرات HA نیز در این مناطق قابل توجه بود. با این حال، در سمت عقب‌نشینی، از آنجایی که ابزار قبلاً از آن بخش عبور کرده است، چنین عمل چرخش یا اتصال حالت جامد وجود



شکل (۵): تصاویر FESEM و همچنین آنالیز نقشه EDS از سطح بالایی نمونه‌های FSP شده با سرعت سرعت خطی ۲۵-۷۰ میلی‌متر در دقیقه.

نتایج XRD است که نشان می‌دهد افزایش سرعت خطی منجر به تشدید قله‌های HA شده است. تجزیه و تحلیل XRD به وضوح نشان داد که با افزایش سرعت خطی، شدت قله‌های HA برجسته‌تر می‌شود. این یافته شواهد بیشتری را برای حمایت از این ایده ارائه می‌کند که توزیع فازها روی سطح تحت تأثیر سرعت خطی در طول فرآیند FSP است. تشدید قله‌های HA نشان می‌دهد که سرعت خطی بالاتر می‌تواند مهاجرت فاز HA به سمت سطح کامپوزیت را تسهیل کرده باشد.

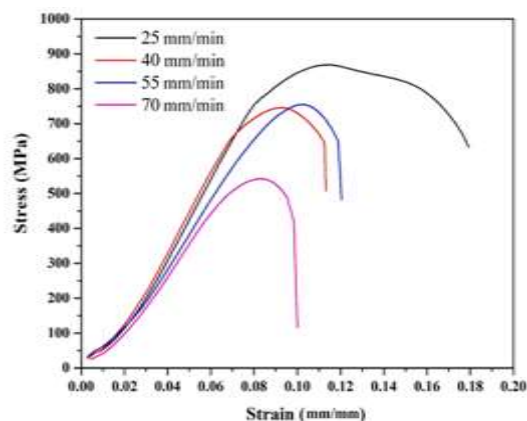
این پدیده حاکی از آن است که برهمکنش بین فاز HA و ماتریس Ti تحت تأثیر سرعت خطی قرار می‌گیرد و در نهایت بر ویژگی‌های سطح نمونه‌های مرکب تأثیر می‌گذارد؛ بنابراین، همبستگی بین سرعت خطی و تشدید قله‌های HA اهمیت در نظر گرفتن سرعت خطی را به عنوان یک پارامتر کلیدی در تعیین خواص سطحی مواد کامپوزیتی برجسته می‌کند [۳۰].

بر اساس نتایج تجزیه و تحلیل نقشه عنصری از سطح بالایی نمونه‌ها، مشاهده شد که اثرات تراکم شدید در مناطق خاصی که غنی از کلسیم، فسفر و اکسیژن هستند وجود دارد. این اثرات به ویژه در سرعت‌های سرعت خطی بالا در طول FSP قابل توجه بود. حداقل سطح این اثر در نمونه FSP فرآوری شده با سرعت خطی ۲۵ میلی‌متر در دقیقه مشاهده شد، در حالی که در نمونه FSP شده با سرعت خطی ۷۰ میلی‌متر در دقیقه به حداکثر سطح خود رسید. این مشاهدات نشان می‌دهد که بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند، مانند سرعت عبور، برای دستیابی به توزیع ذرات موردنظر و به حداقل رساندن اثرات خوشه‌بندی یا تجمع در منطقه FSP شده حیاتی است. در سرعت‌های بالاتر، به دلیل چرخه‌های گرمایش/سرمایش سریع یا الگوهای جریان ناشی از هندسه ابزار، زمان کافی برای توزیع مجدد یکنواخت ذرات در طول عملیات می‌تواند وجود نداشته باشد. این امر می‌تواند منجر به الگوهای توزیع غیریکنواخت و خوشه‌بندی شود که در اینجا با ذرات HA دیده می‌شود. این مشاهدات تأییدی بر

می‌دهد که افزایش سرعت خطی می‌تواند به دلیل عواملی مانند گرادیان‌های حرارتی بالاتر که منجر به تشکیل حفره‌ها/ترک‌ها و الگوهای پراکندگی غیریکنواخت ذرات HA در مناطق FSP شده می‌شود و بر هر دو ویژگی شکل‌پذیری و استحکام تأثیر منفی بگذارد. با این حال، علی‌رغم این چالش‌ها، همه نمونه‌ها در جاتی از تغییر شکل پلاستیک را قبل از شکست از خود نشان می‌دهند که می‌تواند به حضور فاز ماتریس Ti انعطاف‌پذیر نسبت داده شود. میزان این تغییر شکل پلاستیکی به عواملی مانند توزیع اندازه ذرات، نسبت کسر حجمی بین فازهای Ti و HA و همچنین پارامترهای پردازش مانند سرعت خطی بستگی دارد.

تصاویر FESEM سطح شکست نمونه‌های FSP شده در سرعت‌های مختلف، حالت شکست انعطاف‌پذیر غالب در ماتریس Ti همراه با شکستگی ترد ذرات HA را نشان می‌دهد (شکل ۷). وجود فضاهای خالی و تخلخل نیز به‌ویژه در سرعت‌های سرعت خطی بالاتر قابل توجه است. مکانیسم تقویتی برای کامپوزیت‌های حاوی مخلوط HA /Ti که از طریق تکنیک FSP فراوری می‌شوند، شامل عوامل متعددی مانند الگوهای پراکندگی، توزیع اندازه ذرات، نسبت کسر حجمی بین فازهای مختلف و پارامترهای فرایند مانند سرعت عبور می‌شود. در این مورد، حالت شکست شکل‌پذیر مشاهده شده را می‌توان به حضور یک فاز ماتریس Ti انعطاف‌پذیر نسبت داد که رفتار تغییر شکل پلاستیک را تحت بارهای اعمال شده یا شرایط فرایند افزایش می‌دهد. در این میان، حالت‌های شکست ترد مرتبط با ذرات HA نشان می‌دهد که این مناطق ممکن است سطوح بالاتری از تمرکز تنش را به دلیل توزیع غیریکنواخت ذرات در سراسر منطقه FSP شده تجربه کرده باشند. علاوه بر این، وجود حفره‌ها و تخلخل که در تصاویر FESEM مشاهده می‌شود، می‌تواند خواص مکانیکی را با کاهش سطح مقطع موجود برای کاربردهای بارگذاری تضعیف کند و در عین حال مناطق مستعد شروع ترک در طول بارگذاری را ایجاد کند [۳۲].

رفتار تنش-کرنش کششی کامپوزیت‌های سطحی FSP شده Ti/HA با سرعت‌های سرعت خطی مختلف در شکل ۶ ارائه شده است. با توجه به نمودارها، رفتار پلاستیک در تمام نمودارهای تنش-کرنش نمونه‌ها مشاهده می‌شود.

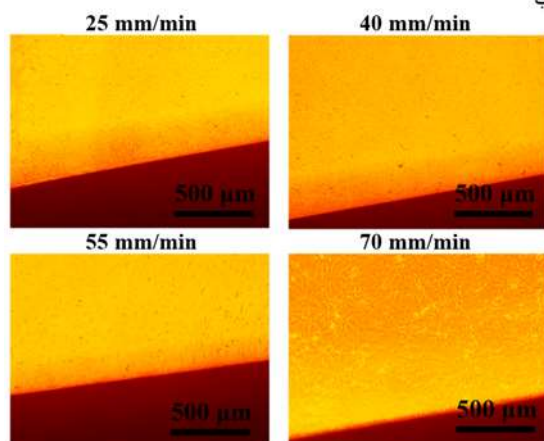
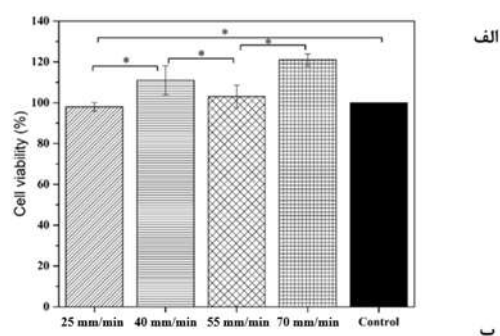


شکل (۶): نمودارهای تنش-کرنش نمونه‌های FSP شده با سرعت‌های سرعت خطی مختلف ۲۵، ۴۰، ۵۵ و ۷۰ میلی متر در دقیقه.

یک یافته قابل توجه مشاهده ازدیاد طول در نمودار تنش-کرنش نمونه‌های تحت FSP است. تیتانیوم که به دلیل کشش استثنایی خود در مقایسه با مواد فلزی معمولی شناخته شده است، این ویژگی را مدیون ساختار کریستالی شش‌ضلعی بسته^{۱۲} و خواص مکانیکی متمایز خود است. ظرفیت کشش قابل توجه تیتانیوم آن را قادر می‌سازد تا قبل از رسیدن به استحکام تسلیم، تغییر شکل قابل توجهی را تجربه کند. هنگام تجزیه و تحلیل منحنی‌های تنش-کرنش تیتانیوم، مهم است که رفتار مکانیکی متمایز آن در نظر گرفته شود.

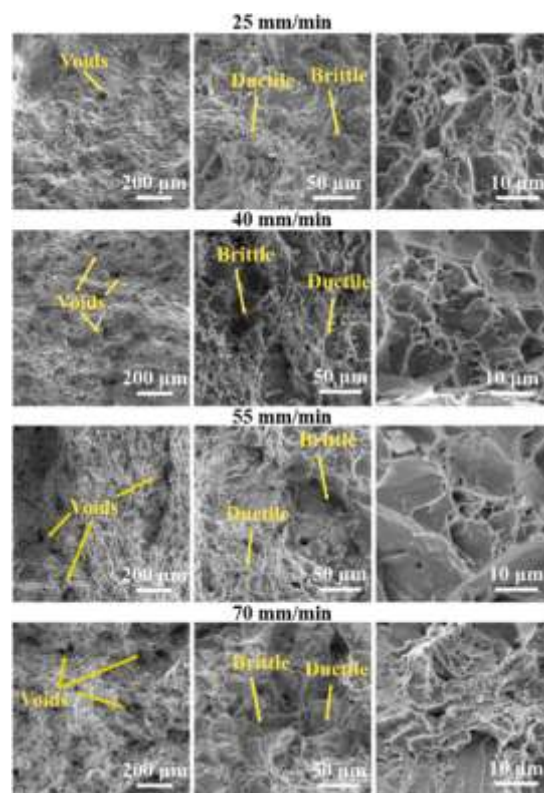
ازدیاد طول مشاهده شده و منطقه الاستیک گسترده در تیتانیوم با خواص مکانیکی به‌خوبی تثبیت شده آن، مطابقت دارد [۳۱]. علاوه بر این، یک روند کاهشی در استحکام کششی نهایی با افزایش سرعت خطی در طول فرایند مشاهده می‌شود. مقادیر اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های FSP شده در سرعت‌های سرعت خطی ۲۵، ۴۰، ۵۵ و ۷۰ میلی متر بر دقیقه با مقاومت کششی نهایی تقریباً 865 ± 28 مگاپاسکال، 748 ± 18 مگاپاسکال، 756 ± 26 مگاپاسکال و 540 ± 22 مگاپاسکال مطابقت دارد. این مشاهدات نشان

تخلخل عامل مهمی است که می‌تواند بر پاسخ زیست سازگاری سلول‌ها به کامپوزیت‌های Ti/HA تأثیر بگذارد. همان‌طور که سرعت خطی در طول پردازش FSP افزایش می‌یابد، می‌تواند تغییراتی در تخلخل و ریزساختار این مواد ایجاد کند که می‌تواند بر زنده ماندن سلول تأثیر بگذارد. به‌طور خاص، افزایش سرعت خطی می‌تواند منجر به گرمای ورودی کمتر و نرخ سرد شدن بالاتر شود که می‌تواند باعث انجماد سریع‌تر مواد مذاب و در نتیجه ساختارهای متخلخل‌تر شود. نشان داده شده است که وجود منافذ در مواد کامپوزیتی Ti/HA با ایجاد مکان‌هایی برای چسبندگی و تکثیر سلولی، تأثیر قابل توجهی بر رفتار سلولی دارد. این به دلیل است که اندازه، شکل و توزیع منافذ بر عواملی مانند سطح در دسترس برای اتصال و همچنین تبادل مواد مغذی بین سلول‌ها و محیط اطراف تأثیر می‌گذارد. [۳۳].



شکل (۸): (الف) نمودار زنده ماندن سلول و زیست سازگاری به همراه (ب) تصاویر میکروسکوپ نوری سلول‌های استئوبلاست در مجاورت نمونه‌های FSP شده پس از ۴۸ ساعت کشت.

این مشاهدات نشان می‌دهد که چگونه عواملی مانند سرعت خطی می‌توانند بر الگوهای توزیع ذرات در سراسر مناطق



شکل (۷): تصاویر FESEM از سطح شکست نمونه‌های FSP شده در سرعت‌های خطی مختلف ۷۰-۳۰ میلی‌متر در دقیقه.

نتایج زیست سازگاری و زنده ماندن سلولی و تصاویر نوری سلول‌های استئوبلاست پس از ۴۸ ساعت کشت در شکل ۸ ارائه شده است. با توجه به نمودار، می‌توان مشاهده کرد که هیچ روند منظمی در تغییرات زنده ماندن سلول‌ها با افزایش سرعت خطی در قطعات وجود ندارد؛ اما مشاهده می‌شود که تمامی نمونه‌ها زیست سازگاری بالایی دارند، به‌طوری‌که نمونه ساخته شده با سرعت ۷۰ میلی‌متر بر دقیقه، بالاترین درصد زنده ماندن سلولی را نسبت به سایر نمونه‌ها نشان داد. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، مشاهده شد که تجمع سطحی ذرات HA به‌ویژه در سرعت‌های سرعت خطی بالا در طول FSP قابل توجه است. حداقل سطح این اثر در نمونه FSP شده با سرعت خطی ۳۰ میلی‌متر در دقیقه مشاهده شد، در حالی که در نمونه FSP شده با سرعت خطی ۷۰ میلی‌متر در دقیقه به حداکثر سطح خود رسید؛ بنابراین، افزایش سرعت خطی فرآیند می‌تواند منجر به افزایش زنده ماندن سلول به دلیل افزایش تجمع سطحی و محتوای بالاتر HA در سطح کامپوزیت شود. علاوه بر این،

FSP شده تأثیر بگذارند. از این رو بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند به دستیابی به خواص موردنظر کمک می‌کند و در عین حال نقص‌هایی مانند توزیع‌های غیریکنواخت یا اثرات خوشه‌بندی که در اینجا با ذرات HA دیده می‌شود را به حداقل می‌رساند؛ بنابراین، بهینه‌سازی پارامترهای فرایند مانند سرعت خطی می‌تواند با کاهش نرخ‌های تشکیل عیب به حداقل رساندن اثرات نامطلوب مربوط به تخریب مواد در طول زمان کمک کند و در عین حال خواص مطلوبی مانند توزیع یکنواخت در مناطق FSP شده را افزایش دهد که منجر به بهبود عملکرد مکانیکی می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه به بررسی تأثیر تغییر سرعت خطی در طول فرایند FSP بر ریزساختار، خواص مکانیکی و زیست سازگاری کامپوزیت‌های سطح Ti/HA پرداخته شد. نتایج نشان داد که سرعت خطی کمتر (۳۰-۴۰ میلی‌متر در دقیقه) در مقایسه با سرعت‌های بالاتر (۵۵-۷۰ میلی‌متر در دقیقه) باعث ایجاد عیوب کمتری مانند حفره‌ها، ترک‌ها و تخلخل می‌شود. نرخ‌های سرد کردن بالاتر در سرعت‌های سرعت خطی سریع‌تر منجر به توزیع ناهمگن‌تر ذرات HA در ماتریس Ti شد. با افزایش سرعت خطی، استحکام کششی نهایی کاهش یافت. مقادیر برای نمونه‌های ساخته شده در ۱۰، ۴۰، ۵۵ و ۷۰ میلی‌متر بر دقیقه به ترتیب تقریباً $26 \pm$ ، $40 \pm$ ، $55 \pm$ و $70 \pm$ مگاپاسکال، 26 ± 756 مگاپاسکال و 22 ± 540 مگاپاسکال بود.

همه نمونه‌ها سطح بالایی از زیست سازگاری را نشان دادند. جالب توجه است، مشخص شد که زنده ماندن سلول و زیست سازگاری با افزایش تخلخل نمونه و تجمع سطح، همراه با مقدار ذرات HA در سطح کامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد. بر اساس این نتایج، بالاترین زیست سازگاری برای سرعت خطی ۱۵ میلی‌متر بر دقیقه (قابلیت زنده ماندن سلولی ۱۲۰ درصد) به دست آمد.

بر اساس یافته‌های ما، انتخاب سرعت خطی بهینه برای کاربرد کامپوزیت‌های سطحی Ti/HA به خواص موردنظر و الزامات عملکرد آن برای کاربردهای مختلف بستگی دارد.

اگر هدف اولویت‌بندی استحکام مکانیکی باشد، سرعت‌های سرعت خطی کمتر (۳۰-۴۰ میلی‌متر در دقیقه) نتایج بهتری را از نظر مقاومت کششی نهایی نشان می‌دهند. از سوی دیگر، اگر تمرکز روی افزایش زنده ماندن سلول‌ها و زیست سازگاری باشد، سرعت خطی بالاتر ۷۰ میلی‌متر بر دقیقه به دلیل وجود نقص و تراکم سطحی ذرات HA، بالاترین زیست سازگاری را نشان می‌دهد؛ بنابراین، در نظر گرفتن کاربرد خاص و الزامات آن هنگام تعیین سرعت خطی بهینه برای کامپوزیت‌های سطحی Ti/HA مهم است. بسته به تعادل مطلوب بین خواص مکانیکی، مقاومت در برابر خوردگی و پاسخ سلولی، کاربردهای مختلف می‌تواند از سرعت‌های خطی متفاوت بهره ببرند؛ به عبارت دیگر برای کاربردهای مختلف می‌توان از سرعت‌های خطی متفاوت بهره‌مند شد.

۵- مراجع

- [1] M. H. Lin, Y. H. Wang, C. H. Kuo, S. F. Ou, P. Z. Huang, T. Y. Song, Y. C. Chen, S. T. Chen, C. H. Wu, Y. H. Hsueh & F. Y. Fan, "Hybrid ZnO/chitosan antimicrobial coatings with enhanced mechanical and bioactive properties for titanium implants", Carbohydrate Polymers, vol. 257, pp. 117639, 2021.
- [2] B. Priyadarshini, M. Rama, Chetan & U. Vijayalakshmi, "Bioactive coating as a surface modification technique for biocompatible metallic implants: a review", Journal of Asian Ceramic Societies, vol. 7, pp. 397-406, 2019.
- [3] N. López-Valverde, J. Flores-Fraile, J. M. Ramírez, B. Macedo de Sousa, S. Herrero-Hernández & A. López-Valverde, "Bioactive Surfaces vs. Conventional Surfaces in Titanium Dental Implants: A Comparative Systematic Review", Journal of Clinical Medicine, 2020.
- [4] A. Kurup, P. Dhattrak & N. Khasnis, "Surface modification techniques of titanium and titanium alloys for biomedical dental applications: A review", Materials Today: Proceedings, vol. 39, pp. 84-90, 2021.
- [5] A. Jaafar, C. Hecker, P. Árki & Y. Joseph, "Sol-Gel Derived Hydroxyapatite Coatings for Titanium Implants: A Review", Bioengineering, 2020.
- [6] A. Fathi, M. Ahmed, M. Afifi, A. Menazea & V. Uskoković, "Taking hydroxyapatite-coated titanium implants two steps forward: surface modification

CP-Ti/HA surface nanocomposite produced by friction-stir processing", *Surface and Coatings Technology*, vol. 374, pp. 460-475, 2019.

[17] F. Yousefpour, R. Jamaati & H. Jamshidi Aval, "Investigation of microstructure, crystallographic texture, and mechanical behavior of magnesium-based nanocomposite fabricated via multi-pass FSP for biomedical applications", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 125, pp. 104894, 2022.

[18] W. Liu, S. Liu & L. Wang, *Surface Modification of Biomedical Titanium Alloy: Micromorphology, Microstructure Evolution and Biomedical Applications*, Coatings, 2019.

[19] M. Hakakzadeh, H. R. Jafarian, S. H. Seyedein, A. R. Eivani, N. Park & A. Heidarzadeh, "Production of Ti-CNTs surface nanocomposites for biomedical applications by friction stir processing: Microstructure and mechanical properties", *Materials Letters*, vol. 300, pp. 130138, 2021.

[20] V. Sharma, U. Prakash & B. V. M. Kumar, "Surface composites by friction stir processing: A review", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 224, pp. 117-134, 2015.

[21] S. Bharti, N.D. Ghetiya & K. M. Patel, "A review on manufacturing the surface composites by friction stir processing", *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 36, pp. 135-170, 2021.

[22] M. Hosseini & H. Danesh Manesh, "Friction Stir Welding of Ultrafine-Grained Al 1050: Investigation of Pin Geometry, Welding Atmosphere Temperature and Welding Speeds on the Mechanical Properties", *New Process in Material Engineering*, vol. 16, no. 2, pp. 51-63, 2022.

[23] R. Pouriamanesh & D. Kamran, "Study the microstructure and hardness of FSW of API 70 steel at the presence of TiO₂ particles, in Persian", *New Process in Material Engineering*, vol. 12, no. 3, pp. 121-135, 2018.

[24] M. M. El-Sayed, A. Y. Shash, M. Abd-Rabou & M. G. ElSherbiny, "Welding and processing of metallic materials by using friction stir technique: A review", *Journal of Advanced Joining Processes*, vol. 3, pp. 100059, 2021.

[25] R. Jenkins & R. L. Snyder, "Introduction to X-ray Powder Diffractometry", vol. 138, Wiley Online Library 1996.

using graphene mesolayers and a hydroxyapatite-reinforced polymeric scaffold", *ACS biomaterials science & engineering*, vol. 7, pp. 360-372, 2020.

[7] D. Ke, A. A. Vu, A. Bandyopadhyay & S. Bose, "Compositionally graded doped hydroxyapatite coating on titanium using laser and plasma spray deposition for bone implants", *Acta Biomaterialia*, vol. 84, pp. 414-423, 2019.

[8] Z. Bal, T. Kaito, F. Korkusuz & H. Yoshikawa, "Bone regeneration with hydroxyapatite-based biomaterials", *Emergent Materials*, vol. 3, pp. 521-544, 2020.

[9] G. Ji, Y. Zou, Q. Chen, H. Yao, X. Bai, C. Yang, H. Wang & F. Wang, "Mechanical properties of warm sprayed HATi bio-ceramic composite coatings", *Ceramics International*, vol. 46, pp. 27021-27030, 2020.

[10] L. Zhu, X. Ye, G. Tang, N. Zhao, Y. Gong, Y. Zhao, J. Zhao & X. Zhang, "Biomimetic coating of compound titania and hydroxyapatite on titanium", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 83A, pp. 1165-1175, 2007.

[11] K. Rungcharassaeng, J. L. Lozada, J. Y. K. Kan, J. S. Kim, W. V. Campagni & C. A. Munoz, "Peri-implant tissue response of immediately loaded, threaded, HA-coated implants: 1-year results", *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 87, pp. 173-181, 2002.

[12] X. Zheng, M. Huang & C. Ding, "Bond strength of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti composite coatings", *Biomaterials*, vol. 21, pp. 841-849, 2000.

[13] A. Arifin, A. B. Sulong, N. Muhamad, J. Syarif & M. I. Ramli, "Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review", *Materials & Design*, vol. 55, pp. 165-175, 2014.

[14] S. Yang, W. Li & H. C. Man, "Laser cladding of HA/Ti composite coating on NiTi alloy", *Surface engineering*, vol. 29, pp. 409-431, 2013.

[15] R. Rahmati & F. Khodabakhshi, "Microstructural evolution and mechanical properties of a friction-stir processed Ti-hydroxyapatite (HA) nanocomposite", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 88, pp. 127-139, 2018.

[16] F. Khodabakhshi, R. Rahmati, M. Nosko, L. Orovčík, Š. Nagy & A. P. Gerlich, "Orientation structural mapping and textural characterization of a

titanium containing nitrogen", *Acta Materialia*, vol. 240, pp. 118356, 2022.

[32] H. J. Zhang, H. J. Liu & L. Yu, "Microstructure and mechanical properties as a function of rotation speed in underwater friction stir welded aluminum alloy joints", *Materials & Design*, vol. 32, pp. 4402-4407, 2011.

[33] M. Demirel & B. Aksakal, "Effect of porosity on the structure, mechanical properties and cell viability of new bioceramics as potential bone graft substitutes", *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, vol. 20, 2018.

۶- پی‌نوشت

- [1] Implant Integration
- [2] Osseo Integration
- [3] Load-Bearing
- [4] Dynamic Restoration Phenomena
- [5] Heat-Affected Zone
- [6] Thermo-Mechanically Affected Zone
- [7] Nugget Zone
- [8] Retreating Sides
- [9] Mass Attenuation Coefficient
- [10] Backscattered Electrons
- [11] Grain Refinement
- [12] Hexagonal Close-Packed

[26] I. Dinaharan, N. Murugan & E. T. Akinlabi, "Friction stir processing route for metallic matrix composite production", 2021.

[27] R. S. Mishra & Z. Y. Ma, "Friction stir welding and processing", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 50, pp. 1-78, 2005.

[28] V. Rubtsov, A. Chumaevskii, A. Gusarova, E. Knyazhev, D. Gurianov, A. Zykova, T. Kalashnikova, A. Cheremnov, N. Savchenko, A. Vorontsov, V. Utyaganova, E. Kolubaev & S. Tarasov, "Macro- and Microstructure of In Situ Composites Prepared by Friction Stir Processing of AA5056 Admixed with Copper Powders", *Materials*, 2023.

[29] P. Asadi, G. Faraji & M. K. Besharati, "Producing of AZ91/SiC composite by friction stir processing (FSP)", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 51, pp. 247-260, 2010.

[30] M. Raafi, T. S. Mahmoud, H. M. Zakaria & T. A. Khalifa, "Microstructural, mechanical and wear behavior of A390/graphite and A390/Al₂O₃ surface composites fabricated using FSP", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, pp. 5741-5746, 2011.

[31] Y. Chong, T. Tsuru, B. Guo, R. Gholizadeh, K. Inoue & N. Tsuji, "Ultrahigh yield strength and large uniform elongation achieved in ultrafine-grained

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

تأثیر افزودن ZrC در فرآیند تفجوشی بدون فشار کامپوزیت هیبریدی $ZrB_2-SiC_n/SiC_m-Si_3N_4$ بر خواص فیزیکی، مکانیکی و مکانیزم رشد ترک آن

محمد سرهنگیان^۱، مهری مشهدی^{۲*}

مقاله پژوهشی

۱- دانشجوی دکتری، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

۲- دانشیار، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

* me_mashadi@yahoo.com

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۰۶	توجه به سرامیک‌های فوق دما بالا به دلیل فناوری‌های قرن بیست و یکم و تلاش برای ساخت سامانه‌های حفاظت حرارتی قابل استفاده مجدد و سایر ترکیبات مورد نیاز برای نسل‌های آینده وسایل نقلیه هوا فضایی مافوق صوت، به میزان قابل توجهی افزایش یافته است. در این پژوهش افزودن کاربید زیرکونیم (ZrC) به عنوان تقویت کننده در مقادیر ۵ تا ۴۰ درصد حجمی بر رفتار خواص مکانیکی و مکانیزم رشد ترک ZrB_2-SiC_n/m (دارای ۳ درصد حجمی سیلیکون نیتريد Si_3N_4) مورد بررسی قرار گرفت. جهت ارزیابی از سختی سنجی ویکرز، چگالی ارسמידس و تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی استفاده شد. نتایج نشان داد؛ میزان انقباض حجمی با افزایش میزان ZrC کاهش می‌یابد. بالاترین افزایش چگالی نسبی نمونه‌ها با افزایش مقدار ZrC در نمونه $ZrB_2-SiC_n/m-30\%ZrC$ به میزان (۹۷/۰۴) درصد است. با توجه به این که ترک نمی‌تواند از میان ذرات ZrC عبور کند؛ این ذرات از طریق دو سازوکار تغییر مسیر ترک و پل زنی ترک باعث افزایش چقرمگی می‌شوند. همچنین نمونه حاوی ۳۰ درصد حجمی ZrC بیشترین مقدار چقرمگی شکست ($4/26 MPa.M^{1/2}$) و سختی (۱۶/۳ GPa) را دارد.

Influence of ZrC Addition on the Physical, Mechanical Properties, and Crack Growth Behavior of $ZrB_2-SiC_n/SiC_m-Si_3N_4$ Hybrid Composite Fabricated Through Pressureless Sintering Process

Mohammad Sarhangian¹, Mehri Mashhadi^{2*}

1- PhD Student, Malek Ashtar University of Technology, Faculty of Materials & Manufacturing Technologies, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Malek Ashtar University of Technology, Faculty of Materials & Manufacturing Technologies, Tehran, Iran.

* me_mashadi@yahoo.com

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Ultra-High Temperature Ceramics

ZrB_2

Pressureless Sinter

ZrC.

Abstract

Attention to ultrahigh temperature ceramics has increased significantly due to the advancements in 21st century technologies and efforts to develop reusable thermal protection systems and other compounds required for future generations of hypersonic aerospace vehicles. In this research, the addition of zirconium carbide (ZrC) as a reinforcement in volumes ranging from 5 to 40% was investigated for its impact on the mechanical properties and crack growth behavior of ZrB_2-SiC_n/m composites) with 3% silicon nitride (Si_3N_4) by volume) The results indicate that volumetric shrinkage decreases with increasing ZrC content. The highest relative density increase was observed in the $ZrB_2-SiC_n/m-30\%ZrC$ sample, with a percentage increase of 97.04%. Since cracks cannot pass through the ZrC particles, these particles increase the toughness by altering the crack path and bridging the crack. Moreover, the sample containing 30% volume fraction of ZrC exhibited the highest fracture toughness ($4.26 MPa.m^{1/2}$) and hardness (16.3 GPa).

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Mohammad Sarhangian, Mehri Mashhadi, Influence of ZrC Addition on the Physical, Mechanical Properties, and Crack Growth Behavior of $ZrB_2-SiC_n/SiC_m-Si_3N_4$ Hybrid Composite Fabricated Through Pressureless Sintering Process, New Process in Material Engineering, 2024, 18(3), 59-70.

۱- مقدمه

به طور کلی منظور از کاربرد فوق دما بالا آن است که ماده بتواند دماهای بالاتر از ۱۸۰۰ درجه به همراه جریان های گرمایی بالا، تنش های مکانیکی و لرزش را تحمل کند. از این رو نیاز است؛ ماده دارای استحکام، مقاومت به اکسیداسیون، مقاومت به شوک حرارتی و مقاومت به سایش بالایی باشد [۱-۳]. ترکیبات دیرگداز مانند کاربیدهای سرامیکی، بوریدها و نیتريد ها، به دلیل نقاط ذوب بالا، سختی بالا، خنثی بودن شیمیایی و مقاومت در برابر اکسیداسیون، شاخص هستند. این ترکیبات دیرگداز به طور کلی سرامیک های فوق دما بالا^۱ (UHTCs) نامیده می شود [۴-۶]. بوریدها و کاربیدهای فلزات مانند دیبورید زیرکونیم (ZrB_2)، TaC و ZrC دارای نقاط ذوب بسیار بالایی هستند و به عنوان سرامیک های فوق دما بالا طبقه بندی می شوند [۷-۸]. کامپوزیت های سرامیکی ZrB_2 کاندیدهای جذاب برای مواد ساختاری فوق دما بالا به علت استحکام عالی دما بالا و مقاومت به اکسیداسیون خوب شناخته شده اند. این خصوصیات باعث می شود تا در محیط های حساس از جمله پرواز مافوق صوت، ورود مجدد اتمسفر، رانش موشک و ... مورد استفاده قرار گیرند [۹-۱۰].

تفجوشی کامپوزیت های پایه ZrB_2 اساساً به روش جرقه پلازما، پرس داغ و پرس داغ واکنشی انجام می شود؛ اما به دلیل مزایایی که روش تفجوشی بدون فشار در مقایسه با روش های ذکر شده دارد (قابلیت ساخت قطعه نزدیک به ابعاد نهایی، ساخت قطعات با اشکال هندسی پیچیده و کاهش هزینه ماشین کاری قطعات) به روش های دیگر ترجیح داده می شود [۱۱-۱۳].

استایدر و همکاران^۲ [۱۴] ارتباط بین ترکیب، ریزساختار و خواص کامپوزیت $ZrB_2-SiC-ZrC$ به روش تفجوشی قوس پلازما بررسی کردند. در این پژوهش پنج نمونه مختلف از این کامپوزیت سه جزئی ساخته شد. چگالی نمونه ها با افزایش درصد سیلیکون کاربرد افزایش یافت و بالاترین چگالی مربوط به نمونه ها در میزان ۲۰ درصد حجمی سیلیکون کاربرد بود. متوسط اندازه ذرات در نمونه ها ۴ الی ۵

میکرومتر گزارش شد. نتایج نشان دادند؛ افزایش درصد فازی SiC منجر به کاهش اندازه ذرات در این کامپوزیت شد. با توجه به نتایج آزمون سختی سنجی بیشترین سختی در نمونه ها در مقادیر ۲۰ درصد حجمی از هر کدام از اجزاء این کامپوزیت است.

با توجه به اینکه فرآیند متراکم سازی این کامپوزیت ها در دما و فشار بسیار بالا انجام می شود، امروزه برای ساخت سرامیک های $ZrB_2-SiC-ZrC$ در واقع نوعی پرس داغ اصلاح شده هستند می توان به گرمادهی بسیار سریع و همین طور زمان تفجوشی کوتاه دست یافت. علاوه بر این در روش ها رشد دانه ها به شدت محدود شده و امکان دسترسی به ریزساختارهای بسیار منظمی وجود دارد. همین طور چگالی نهایی نمونه نیز به چگالی نظری نزدیک تر خواهد بود [۱۴-۱۶].

سیلوسترونی و همکاران^۳ [۱۷] در پژوهشی کامپوزیت های بر پایه ZrC را به روش تفجوشی بدون فشار با استفاده از $MoSi_2$ به عنوان کمک تفجوشی آماده کردند. پس از آزمایش ها اولیه، یک ماده ZrC پایه و دو کامپوزیت $ZrC-HfC$ و $ZrC-ZrB_2$ به دست آمد که حاوی ۲۰ درصد حجمی $MoSi_2$ در دمای ۱۹۰۰ تا ۱۹۵۰ درجه سانتی گراد به تراکم نسبی ۹۶-۹۸ درصد رسیدند. میانگین اندازه ذرات بین ۵ تا ۹ میکرومتر به دست آمد. نتایج نشان داد که افزودن دیبوراید زیرکونیوم موجب بهبود خواص این کامپوزیت در دمای اتاق و دماهای بالاتر می شود. به منظور بررسی اثر ترکیب کامپوزیت روی خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی، کامپوزیت هایی با ترکیب های متفاوت ساخته شد. نتایج ریزساختار و چگالی نشان دادند که کاهش مقدار ZrB_2 ، دمای شروع چگال شدن را کاهش می دهد، اما مقادیر ZrC یا SiC، در این دما تأثیری روی چگال شدن ندارد.

بیشترین تأثیر قابل توجه افزودن ZrC به کامپوزیت های زمینه ZrB_2 بهبود تفجوشی پذیری، توسعه ریزساختار، بهبود خواص مکانیکی و افزایش مقاومت به اکسیداسیون است [۱۸-۲۱]. همچنین به دلیل سختی ذاتاً بالا و ایجاد ساختار ریزدانه می تواند خواص مکانیکی و چقرمگی را بهبود دهد

جهت پیرولیز در مرحله اول از کوره با سرعت حرارت دهی ۱ درجه سانتی گراد در دقیقه تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت جهت خروج رزین استفاده و در مرحله دوم از کوره با سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی گراد تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت استفاده شد.

جدول (۱): مشخصات پودر اولیه کامپوزیت ZrB_2-SiC_n/m .

ردیف	نوع ماده	اندازه ذرات	خلوص (درصد)	ناخالصی ها
۱	SiC_n	40 nm	>۹۹	Al-Ca
۲	SiC_m	$D_{50}=2.5 \mu m$	>۹۹	-
۳	ZrB_2	$D_{50}=3 \mu m$	>۹۹	Hf-Mg-Si-Na
۴	Si_3N_4	$D_{50}=10 \mu m$		
۵	ZrC	$D_{50}=7 \mu m$	>۹۹	Fe-S-Cu

در چارت موجود در شکل ۱ طرح‌واره مراحل کلی آزمایش ارائه شده است. برای بررسی اثر میزان ZrC مقادیر مختلف آن شامل ۰ تا ۴۰ درصد وزنی با ترازوی دیجیتالی توزین شدند. به منظور آماده‌سازی نمونه‌ها، مواد اولیه هر ترکیب توسط آسیاب سیاره‌ای و گلوله‌های زیرکونیا با نسبت پودر به گلوله ۱ به ۱۰ به مدت ۲ ساعت با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه و در محلول اتانول آسیاب شدند. دوغاب حاصله در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان ۲ ساعت خشک شد، در ادامه به منظور یکنواخت سازی اندازه آگلومره‌ها، همه ترکیب‌ها در هاون سرامیکی و از الک با مش ۶۰ میکرومتر عبور داده شد. پرس نمونه‌ها توسط دستگاه هیدرولیک تک‌محوره با نیروی ۲۰۰ مگاپاسکال انجام شد. در نهایت نمونه‌ها به صورت قطعات استوانه‌ای شکل به قطر ۱۴ و ارتفاع ۵ میلی‌متر تهیه شدند.

[۲۲-۲۵]. ZrB_2-SiC در شکل دو جزئی به دلیل محدودیت در قابلیت تفجوشی، برای کاربردهای فوق دما بالا مناسب نیست. با توجه به اینکه افزودن ۳ درصد حجمی Si_3N_4 در پژوهش‌های مشابه [۲۶] باعث کاهش تخلخل و بهبود نسبی خواص مکانیکی شده است؛ در این پژوهش اثر میزان افزودنی ZrC (از ۵ تا ۴۰ درصد) بر خواص مکانیکی و مکانیزم ترک کامپوزیت ZrB_2-SiC_n/m (با ۳ درصد حجمی Si_3N_4 در ترکیب) بررسی شده است. در این پژوهش درصد بهینه ZrC به دست آمده است؛ بنابراین سیستم کامپوزیتی مورد بررسی، از خواص مکانیکی بهینه‌تری نسبت به پژوهش‌های مشابه برخوردار است (در کاربردهای مختلف و به خصوص دما بالا، ویژگی لازم و مثبتی تلقی می‌شود).

۲- روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها

با توجه به جدول ۱ در این پروژه از پودرهای ۱ تا ۴ به عنوان مواد اولیه و از ZrC به عنوان کمک تفجوشی استفاده شد. ترکیب کامپوزیت مورد استفاده اولیه $78\%VolZrB_2-20\%VolSiC-3\%VolSi_3N_4$ است. کامپوزیت ZrB_2-SiC حاوی میکروذرات (m) SiC به دلیل تجمع ذرات در مرز دانه‌ها منجر به توزیع غیریکنواخت ذرات در فاز زمینه می‌شود؛ در نتیجه چگالی نسبی افزایش می‌یابد. از طرف دیگر نانوذرات (n) SiC باعث بهبود رفتار تفجوشی ZrB_2 می‌شود [۲۷]. از دستگاه پرس هیدرولیک تک‌محوره با فشار ۸۰ مگاپاسکال به مدت ۵ دقیقه جهت شکل دهی پودرها در قالب فولاد گرید ۱,۲۵۶۷ استفاده شد. در نهایت نمونه‌های استوانه‌ای شکل به ارتفاع تقریبی ۵ و ۱۰ میلی‌متر تهیه شد.

بسته است. میزان تخلخل های باز یا تخلخل ظاهری تعیین کننده میزان نفوذ پذیری یا سهولت عبور مایعات و گازها است که از رابطه ۱۵ محاسبه می شوند.

(۱۵)

$$\text{Relative Density} = [(W_w - W_d)/(W_w - W_s)] \times 100$$

به منظور اندازه گیری چقرمگی شکست نمونه ها از روش ایجاد ترک توسط نفوذگر مطابق استاندارد ASTM-E399 استفاده شد و برای هر ترکیب ۱ نمونه آزمون شد. چقرمگی شکست نمونه ها مطابق این استاندارد توسط رابطه ۱۶ محاسبه می شود.

$$K_{IC} = 0.073 (P/C^{1.5}) \quad (16)$$

در این رابطه P نیروی اعمالی برای گذاشتن اثر ویکرز بر حسب نیوتن و C طول ترک شعاعی بر حسب متر است.

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش، از ZrC به عنوان افزودنی در مقادیر ۵ الی ۴۰ درصد وزنی استفاده شده است که این مقدار بر ترکیب اصلی افزوده شد (ترکیب پایه 78%VolZrB₂-20%SiC-3%Si₃N₄ است؛ در این ترکیب نسبت SiC_n به SiC برابر با ۳ است [۲۶]).

ZrC در مقادیر وزنی عنوان شده، به ترکیب پایه اضافه شد و عملیات شکل دهی و تفجوشی نمونه ها در شرایط ثابت برای تمامی ترکیبات، انجام گرفت. در جدول ۳ نتایج حاصل از کامپوزیت ZrB₂-SiC_{n/m} در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی گراد آورده شده است.

$$V = M - S \quad (2)$$

$$V_{OP} = M - D \quad (3)$$

$$P = (M - D)/V \quad (4)$$

$$A = (M - D)/D \quad (5)$$

$$T = D/(D - S) \quad (6)$$

$$B = D/V \quad (7)$$

دانشیه بالک نمونه ها به روش ارشمیدس مطابق با استاندارد ASTM-C373-88 و دانشیه تئوری با استفاده از قانون مخلوط ها تعیین شد. از تقسیم دانشیه بالک به دانشیه تئوری، دانشیه نسبی به دست آمد. با استفاده روابط ذکر شده در ادامه، می توان دانشیه بالک، دانشیه نسبی و درصد تخلخل های ظاهری را محاسبه کرد. محاسبات با استفاده از روابط ۸ الی ۱۴ انجام گرفت.

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_1 \quad (8)$$

$$\rho_a = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \times \rho_1 \quad (9)$$

$$\frac{(\text{vol}\% \text{ZrB}_2 \times \rho_{\text{ZrB}_2} + \text{vol}\% \text{ZrC} \times \rho_{\text{ZrC}} + \text{vol}\% \text{SiC} \times \rho_{\text{SiC}} + \text{vol}\% \text{Si}_3\text{N}_4 \times \rho_{\text{Si}_3\text{N}_4})}{\rho_b} = \rho_r \quad (10)$$

$$\frac{\rho_b}{\rho_a} = \rho_r \quad (11)$$

$$\% \rho_0 = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad (12)$$

$$\% \rho_c = \% \rho_t - \% \rho_0 \quad (13)$$

$$\rho_t = (1 - (\rho_b/\rho_t)) \times 100 \quad (14)$$

در روابط بالا، ρ_b چگالی حجمی توده بر حسب گرم بر سانتیمتر مکعب، ρ_a چگالی ظاهری توده بر حسب گرم بر سانتیمتر مکعب، ρ_1 چگالی مایع غوطه ور کننده بر حسب گرم بر سانتیمتر مکعب (چگالی آب مقطر ۱ گرم بر سانتیمتر مکعب است)، ρ_t چگالی نظری بر حسب گرم بر سانتیمتر مکعب، ρ_r چگالی نسبی (بدون واحد)، m_1 وزن خشک نمونه بر حسب گرم، m_2 وزن غوطه وری نمونه بر حسب گرم، m_3 وزن تر نمونه بر حسب گرم، ρ_0 درصد تخلخل کل باز، ρ_c درصد تخلخل بسته و ρ_t درصد تخلخل کل است. برای این منظور میزان تخلخل نمونه ها در مراحل مختلف (نمونه خام و نمونه تفجوشی شده نهایی) گزارش شد. تخلخل های ایجاد شده در نمونه ها به دو صورت باز و

جدول (۳): درصد تخلخل، دانسیته بالک، دانسیته نسبی، انقباض حجمی و تخلخل نمونه‌ها.

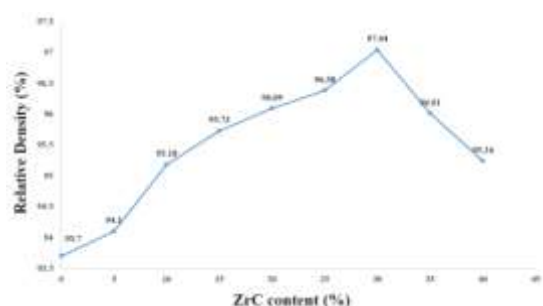
کد نمونه	ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)	دانسیته بالک (گرم بر سانتی متر مکعب)	دانسیته نسبی (درصد)	تخلخل (درصد)	انقباض حجمی (درصد)
ZSZ0	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-0\%ZrC$	۵,۲۰	۹۳,۷۰	۱,۹	۴۷,۸۰
ZSZ5	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-5\%ZrC$	۵,۳۱	۹۴,۱۰	۱,۵	۴۶,۴۵
ZSZ10	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-10\%ZrC$	۵,۲۲	۹۵,۱۸	۱,۳	۴۶,۶۷
ZSZ15	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-15\%ZrC$	۵,۲۴	۹۵,۷۳	۱,۳	۴۸,۴۴
ZSZ20	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-20\%ZrC$	۵,۲۹	۹۶,۰۹	۰,۷۸	۵۰,۶۳
ZSZ25	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-25\%ZrC$	۵,۲۶	۹۷,۰۴	۰,۷۶	۴۶,۷۱
ZSZ30	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-30\%ZrC$	۵,۲۱	۹۷,۰۴	۰,۵	۴۶,۰۴
ZSZ35	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-35\%ZrC$	۵,۲۰	۹۶,۰۱	۰,۴۴	۴۶,۲۱
ZSZ40	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-40\%ZrC$	۵,۲۶	۹۵,۲۴	۱,۰۲	۴۶,۰۹

۱-۳- اثر مقدار کاربید زیر کونیوم بر دانسیته نسبی

کامپوزیت ZrB_2-SiC_n/m

با داشتن ابعاد نمونه‌ها، قبل و بعد از فرآیند تفجوشی می‌توان درصد انقباض را محاسبه کرد. جدول ۳، درصد انقباض، دانسیته‌ها و تخلخل نمونه‌ها به روش ارشمیدس، بعد از تفجوشی در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. بررسی نتایج حاصل از آزمون دانسیته بر اساس جدول ۳ و بررسی شکل ۲ که نشان‌دهنده درصد تخلخل برحسب درصد وزنی ZrC است؛ بنابراین در نمونه حاوی ZrC با میزان ۰ تا ۳۰ درصد وزنی ZrC، کاهش در میزان تخلخل و افزایش در دانسیته نسبی رخ داد، به‌طوری‌که در ۳۰ درصد وزنی ZrC کمترین درصد تخلخل و بیشترین دانسیته نسبی مشاهده شد. از طرفی در نمونه‌های با مقادیر بیش از ۳۰ درصد ZrC به دلیل آگلومراسیون، دانسیته نسبی آن کاهش یافته است. در پژوهش‌های مشابه [۲۹-۳۱] با افزودن ZrC، تخلخل‌های ظاهری کاهش پیدا کرده است که می‌تواند در نقش یک کمک تفجوشی، سبب تفجوشی پذیری بهتر کامپوزیت شود؛ در مقابل سبب تراکم بیشتر و افزایش چگالی شده باشد؛ اما مقادیر بیشتر از ۳۰ درصد وزنی، نتیجه عکس داشته و سبب افزایش تخلخل‌های ظاهری می‌شود و به دنبال آن چگالی را کاهش می‌دهد. گروپیانو و همکاران^۴ [۳۲] تأثیر افزودن ZrB_2 و ZrC به یکدیگر را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها نتیجه‌گیری کردند که سینترپذیری ZrB_2 به میزان زیادی به مقدار ZrC وابسته بوده و به عبارت دیگر با افزایش جزء دیرگدازتر کامپوزیت یعنی ZrC تا حدودی چگالی بیشتر

و تخلخل ظاهری کمتر می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار ZrC فصل مشترک‌ها گسسته خواهند شد و از حالت یکپارچگی بیرون خواهد آمد. با توجه به نتایج شکل ۲ و بررسی‌های صورت گرفته با افزودن مقدار ZrC درصد انقباض افزایش یافت، اما با عبور از مقدار ۳۰ درصد وزنی، درصد انقباض نمونه مجدداً روند نزولی پیدا کرد. با افزایش بیش از ۳۵ درصد وزنی ZrC، روند نزولی انقباض می‌تواند مربوط به تشکیل احتمالی فازهای جدید باشد و این مطلب در مورد دانسیته نیز صادق است. در نمونه حاوی ۳۰ درصد وزنی ZrC، کمترین مقدار انقباض حاصل شد که نشان‌دهنده تفجوشی شدن خوب نمونه و حذف بیشتر تخلخل‌ها می‌تواند باشد [۲۶ و ۳۳].



شکل (۲): تغییرات چگالی نسبی با افزایش مقدار ZrC.

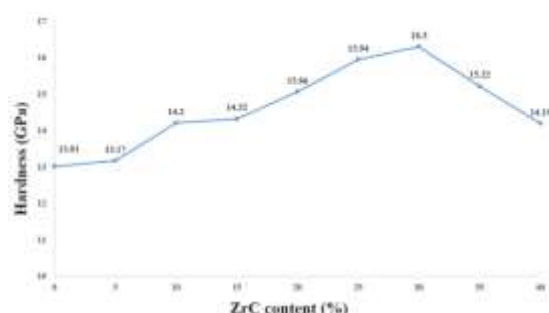
۲-۳- اثر مقدار کاربید زیر کونیوم بر سختی

کامپوزیت $ZrB_2-SiC_n/m-ZrC$

به این که تخلخل در سرامیک‌ها هیچ گونه مقاومتی در برابر تنش نشان ندارد؛ بنابراین در مواد با تخلخل بیشتر، سختی کمتری دیده می‌شود [۳۷-۳۸] و می‌توان نتیجه گرفت که در نمونه‌های ۳۵ و ۴۰ درصد، با زیاد شدن مقدار درصد ZrC تخلخل افزایش یافته و سختی کمتری دیده می‌شود.

$$H = H_0(1 - P)^2 \exp(-bP) \quad (۱۷)$$

با افزایش میزان کاربید زیرکونیوم و با توجه به نمودار سختی در شکل ۳ به نظر می‌رسد به دلیل پدیده آگلومراسیون خواص کاهش یافته است. در نتیجه میزان ۳۰ درصد وزنی کاربید زیرکونیوم بهینه است.



شکل (۳): مقایسه سختی نمونه‌ها در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی گراد.

۳-۳- اثر مقدار کاربید زیرکونیوم بر ریزساختار $ZrB_2-SiC_n/m-ZrC$

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، زمینه تصاویر به صورت چندرنگ متفاوت نشان داده شده است؛ با توجه به چگالی عناصر مختلف، می‌توان تا حدودی نوع آن را تخمین زد. سه فاز بارنگ خاکستری تیره، خاکستری روشن و مشکی، مشاهده می‌شود. با توجه منابع مطالعاتی [۳۹-۴۱] رنگ خاکستری روشن مربوط به فاز ZrC است (با توجه به این نکته که بالاترین چگالی را در بین مواد مورد استفاده دارد، روشن تر از باقی فازها است). همچنین رنگ خاکستری تیره نشانگر فاز ZrB_2 و رنگ مشکی بیانگر حضور فاز SiC است. در جدول ۵، میانگین اندازه دانه در نمونه‌ها که با استفاده از نرم افزار پردازش تصویر^۵ به دست آمده است. با توجه به تصاویر تخلخل در ساختار ۰٪ تا ۲۰٪ وزنی زیاد است و با اضافه شدن ۳۰٪ درصد وزنی افزودنی، مقدار تخلخل

نتایج حاصل از سختی سنجی ویکرز کامپوزیت ZrB_2-SiC_n/m در جدول ۴ آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش میزان ZrC در نمونه‌های ۲۵ تا ۳۰ درصد وزنی ZrC، افزایش در سختی مشاهده شد؛ زیرا سختی سرامیک‌ها با افزایش دانسیته افزایش یافته است. به بیان دیگر نتایج حاصل از سختی تأییدکننده نتایج حاصل از دانسیته هستند. از طرفی حضور ZrC تحریک‌پذیری مرزخانه‌ها را کاهش داده است. در نهایت ذرات ZrC با ممانعت کردن از حرکت مرزخانه‌ها از رشد دانه‌های زمینه جلوگیری می‌کنند. روند تغییرات در مقادیر سختی را می‌توان به تغییر مقدار ZrC در کامپوزیت و اثر آن بر اندازه دانه و ساختار بلوری کامپوزیت نسبت داد؛ زیرا خود فاز ZrC از سختی بالایی برخوردار است [۲۲] و با افزودن این فاز به کامپوزیت سختی آن بالا می‌رود. همچنین با افزایش مقدار ZrC از یک سو رشد دانه‌ها کنترل شده و اندازه دانه‌ها ریزتر می‌شود که این امر باعث افزایش سختی نمونه‌ها شده است. از سوی دیگر مقدار بیش از حد ZrC (بیش از ۳۰ درصد) موجب گسستگی ساختار و افزایش تخلخل-های ظاهری می‌شود. این امر اثر بیشتری بر سختی گذاشته و مقدار سختی کامپوزیت را کم می‌کند. بنابراین بالاترین مقدار سختی در نمونه با ۳۰ درصد ZrC به مقدار ۱۶/۳ گیگاپاسکال حاصل شد. این میزان در حد سختی به دست آمده برای کامپوزیت $ZrB_2-SiC-ZrC$ در دیگر پژوهش‌های مشابه [۳۴-۳۶] است.

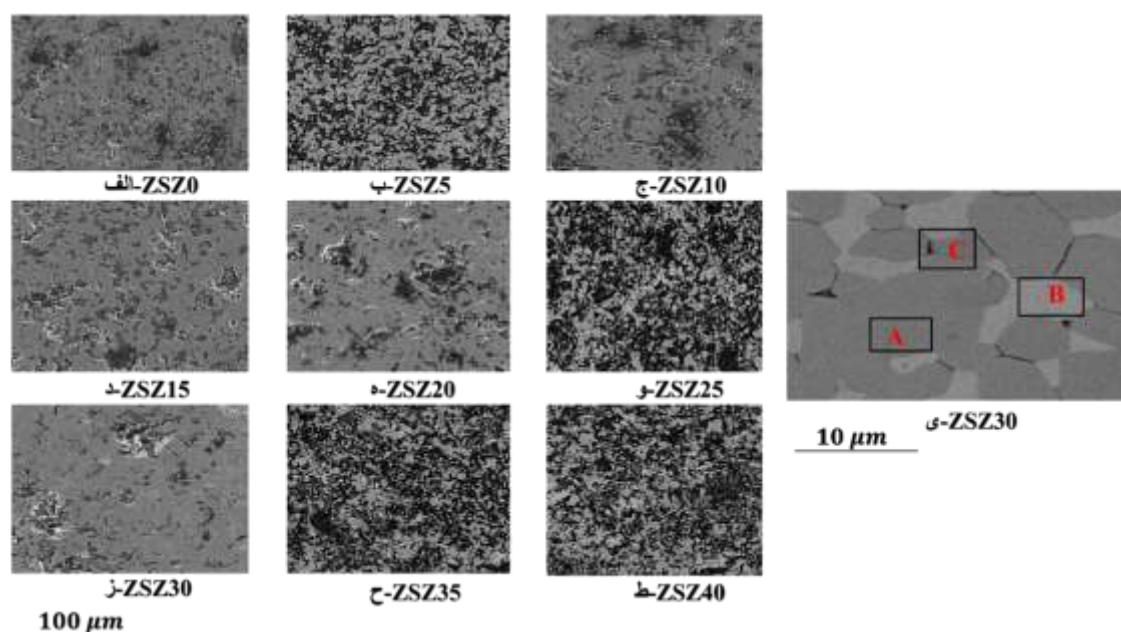
جدول (۴): سختی ویکرز کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC_n/m

کد نمونه	سختی (گیگاپاسکال)
ZSZ0	۱۳/۰۱
ZSZ5	۱۳/۱۷
ZSZ10	۱۴/۲۰
ZSZ15	۱۴/۳۲
ZSZ20	۱۵/۰۶
ZSZ25	۱۵/۹۴
ZSZ30	۱۶/۳۰
ZSZ35	۱۵/۲۲
ZSZ40	۱۴/۱۹

با توجه به رابطه ۱۷ و با در نظر گرفتن این نکته که تخلخل روی سختی اثر مستقیم دارد. P سختی ماده کاملاً چگال، H_0 میزان تخلخل موجود در ساختار و b یک ثابت است با توجه

عمده فاز تشکیل شده در مناطق خاکستری تیره و روشن، بر پایه Zr می باشند و همچنین در مقدار محدودی B و C شناسایی شد. (لازم به ذکر است که با توجه به این نکته که عناصر سبک مانند کربن، بور و نیتروژن در آنالیز EDS چندان قابل شناسایی نیستند و همواره مقداری خطا در آنالیز کمی وجود دارد و حضور این مواد در مقادیر کم و محدود، با اطمینان زیاد نمی تواند قابل استناد باشد و همواره تا حدودی خطا دارد.)

کاهش می یابد. همان طور که اشاره شد، با افزایش ZrC، تخلخل کاهش و دانسیته افزایش یافته و همچنین ساختار از نظر دانه بندی همگن تر شده و تشکیل دانه های ریز و همگن نیرو محرکه هایی برای چگال شدن کامپوزیت است. نتایج حاصل از EDS، نمونه ZSZ30 در جدول ۶ آورده شده است. حضور فازهای ثانویه در ریزساختار می توانند نقطه ذوب پایین تر داشته باشند؛ و آثار مخربی روی قابلیت های دما بالای ماده دارند. پس حضور ناخالصی های اکسیژن برای متراکم سازی پودرهای اولیه، مخرب است و باعث رشد سریع دانه می شود. همان طور که آنالیز EDS در نمونه ZSZ30 نشان می دهد،



شکل (۴): تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی کامپوزیت های ZrB_2-SiC_n/m

جدول (۵): میانگین اندازه دانه در نمونه ها با توجه به آنالیز تصویر.

کد نمونه	میانگین اندازه دانه (μm)
ZSZ0	۴/۰۸
ZSZ5	۳/۹۴
ZSZ10	۳/۳۶
ZSZ15	۲/۹۷
ZSZ20	۲/۳۲
ZSZ25	۲/۲۹
ZSZ30	۲/۰۶
ZSZ35	۲/۱۴
ZSZ40	۳/۲۸

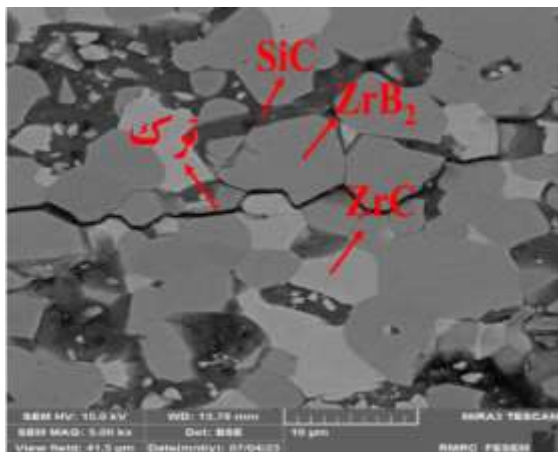
جدول (۶): نتایج EDS در نمونه ZSZ30.

	ED	Line	Int	Ratio	κ_c	κ_o	wt%
C	C	K α	68.8	0.9544	0.1173	0.8594	58.93
	Si	K α	2583.8	12.2529	0.8827	0.4469	49.87
					1.0000	0.5863	100.00
B	B	K α	83.1	12.4774	0.5234	0.5597	44.37
	Zr	L α	1388.0	5.3472	0.4766	0.5896	55.63
					1.0000	1.0693	100.00
O	C	K α	61.5	4.8684	0.2024	0.8937	39.65
	O	K α	49.7	4.8684	0.0814	0.8377	19.58
	Al	K α	77.5	4.5922	0.0445	0.0286	2.64
	Si	K α	68.7	4.5922	0.0365	0.0169	1.95
	Zr	L α	556.6	4.5922	0.6351	0.3839	36.19
					1.0000	0.4627	100.00

۴-۳- اثر مقدار کاربید زیرکونیوم بر چقرمگی

کامپوزیت $ZrB_2-SiC_n/m-ZrC$

دانه‌های سفیدرنگ) تغییر مسیر داده و به‌طور عمده ذرات ZrC را دور می‌زند. یعنی ترک نمی‌تواند از میان ذرات ZrC عبور کند. در نتیجه ذرات ZrC از طریق دو سازوکار تغییر مسیر ترک و پل زنی ترک باعث افزایش میزان چقرمگی شکست کامپوزیت‌های $ZrB_2-SiC-ZrC$ می‌شوند.



شکل (۵): مسیر انحراف ترک نمونه کامپوزیتی ZSZ30

ریزدانگی افزایش سطح مرزدانه را به همراه دارد و باعث طولانی شدن مسیر تکثیر ترک می‌شود. همچنین اصلاح چقرمگی شکست برای مقاومت به شوک حرارتی نیز سودمند است. چقرمگی شکست تحت تأثیر اندازه ذرات فاز ثانویه و توزیع آن‌ها است. اندازه بزرگ‌تر دانه ZrB_2 و اندازه کوچک‌تر فاز ثانویه می‌تواند چقرمگی شکست را به دلیل انحراف ترک در سطوح مشترک مرزدانه افزایش دهد. این موضوع به تنش باقیمانده درون‌دانه‌ها و در مرزدانه‌ها مربوط است. احتمال افزایش چقرمگی، به دلیل وجود میکروترک‌های به وجود آمده در اثر اختلاف ضریب انبساط حرارتی SiC ، ZrB_2 ، ZrC نیز وجود دارد. بدون حضور فاز ثانویه، ترک به راحتی اشاعه می‌یابد، ولی با حضور آن، ترک انرژی بیشتری جهت حرکت نیاز دارد که در نتیجه چقرمگی ماده با کامپوزیت شدن افزایش می‌یابد. افزایش دانسیته و کاهش اندازه دانه ناشی از بهبود فرآیند تفجوشی در حضور ZrC و همچنین کاهش تخلخل‌ها از یک‌سو موجب انحراف مکرر ترک از مسیر مستقیم می‌شود. از سوی دیگر، می‌تواند عامل بهبود چقرمگی باشد. بسیاری از محققان [۱۶، ۳۰ و ۳۵] ذکر کرده‌اند که فاز ZrC می‌تواند باعث بهبود استحکام،

در رابطه با نتایج چقرمگی شکست نمونه‌های تفجوشی شده، نمودار در جدول ۷ آورده شده است. سرامیک‌ها به دلیل پیوندهای یونی-کوالانس چقرمگی شکست پایین و تغییر شکل پلاستیک محدودی دارند. عدم تطابق در ضرایب انبساط حرارتی زمینه و ذرات فاز ثانویه، تنش‌های باقیمانده در اطراف فاز ثانویه ایجاد نموده که این تنش‌ها با فاصله از فاز ثانویه کاهش می‌یابند. وجود این تنش‌ها در اطراف فاز ثانویه نابجایی و مرزهای فرعی ایجاد نموده که در حین فرآیند سرد کردن بعد از تفجوشی ایجاد می‌شوند [۴۳-۴۲]. حضور ZrC به عنوان فاز دوم، با انحراف ترک باعث افزایش چقرمگی شده است. چقرمگی نمونه‌ها با استفاده از اندازه طول ترک و بار اعمالی محاسبه شد. با توجه به تراکم بالاتر در نمونه ZSZ30 حرکت ترک در نمونه به سختی انجام پذیرفته در نتیجه چقرمگی بالاتری نسبت به دیگر درصدهای افزودنی دارد.

جدول (۷): چقرمگی شکست کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC_n/m

تفجوشی شده در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد.

کد نمونه	ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)	چقرمگی (مکاپاسکال در جذرمتر)
ZSZ0	$ZrB_2-SiC-0\%ZrC$	۳,۰۹
ZSZ5	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-5\%ZrC$	۳,۰۶
ZSZ10	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-10\%ZrC$	۳,۱۰
ZSZ15	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-15\%ZrC$	۳,۵۰
ZSZ20	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-20\%ZrC$	۳,۹۰
ZSZ25	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-25\%ZrC$	۴,۰۲
ZSZ30	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-30\%ZrC$	۴,۲۶
ZSZ35	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-35\%ZrC$	۴,۱۲
ZSZ40	$ZrB_2-SiC-Si_3N_4-40\%ZrC$	۳,۹۶

در شکل ۵ مسیر انحراف ترک توسط ذرات ZrC به خوبی قابل مشاهده است، به طوری که هر چه دانه‌ها ریزتر بوده و تعداد و توزیع ذرات فاز ثانویه در زمینه یکنواخت‌تر باشد، از رشد ترک در ساختار ممانعت به عمل آمده است. در این تصاویر روشن است که ترک ایجادشده، در اثر برخورد با ذرات ZrB_2 (دانه‌های خاکستری روشن) و به‌ویژه ذرات ZrC

ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 13, no. 17, pp. 20548–20558, 2021.

[4] D. Ni, Y. Cheng, J. Zhang, J. X. Liu, J. Zou, B. Chen, H. Wu, H. Li, S. Dong & J. Han, "Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings", Journal of Advanced Ceramics, vol. 11, pp. 1–56, 2022.

[5] B. C. Wyatt, S. K. Nemani, G. E. Hilmas, E. J. Opila & B. Anasori, "Ultra-high temperature ceramics for extreme environments", Nature Reviews Materials, pp. 1–17, 2023.

[6] A. Nisar R. Hassan, A. Agarwal & K. Balani, "Ultra-high temperature ceramics: Aspiration to overcome challenges in thermal protection systems", Ceramics International, vol. 48, no. 7, pp. 8852–8881, 2022.

[7] M. Kheyrollazadeh, Z. Balak, M. Azizieh & M. S. Asl, "Effect of TaC and graphene nanoplatelets on the microstructure and mechanical properties of ZrB₂", Diamond and Related Materials, vol. 139, p. 110345, 2023.

[8] D. Hu, Q. Fu, L. Zhou, X. Li & B. Liu, "Effects of air plasma flame on the ZrB₂-based UHTC coatings: Microstructure, phase evolution and ablation resistance", Journal of Materials Science & Technology, vol. 158, pp. 194–206, 2023.

[9] M. Zhang, G. Yang, L. Zhang, Y. Zhang, J. Yin, X. Ma, J. Wen, L. Dai, X. Wang & H. Chen, "Application of ZrB₂ thin film as a low emissivity film at high temperature", Applied Surface Science, vol. 527, p. 146763, 2020.

[10] B. Kumar & P. Kumar, "Preparation of hybrid reinforced aluminium metal matrix composite by using ZrB₂: A systematic review", Materials Today: Proceedings, vol. 61, pp. 115–120, 2022.

[11] J. A. Yeom, Y. W. Kim, W. K. Jung, D. I. Cheong & E. S. Kang "Pressureless sintering of SiC ceramics with improved specific stiffness", Journal of the European Ceramic Society, vol. 43, no. 9, pp. 3941–3949, 2023.

[12] W. Huang, J. Zhou, C. Ren, F. Zhang, J. Tang, M. Omran & G. Chen, "Sintering behaviour and properties of zirconia ceramics prepared by pressureless sintering", Ceramics International, vol. 49, no. 16, pp. 27192–27200, 2023.

[13] X. Li, L. Zhang, Y. Dong, M. Qin, Z. Wei, Z. Que, J. Yang, X. Qu & J. Li, "Towards pressureless sintering of nanocrystalline tungsten", Acta Materialia, vol. 220, p. 117344, 2021.

چقرمگی شکست و مقاومت در برابر اکسیداسیون سرامیک بر پایه ZrB₂ به وسیله مهار کردن رشد دانه شود.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش اثر ZrC به عنوان تقویت کننده در مقادیر ۵ تا ۴۰ درصد وزنی بر خواص مکانیکی سرامیک ZrB₂-SiC_{n/m} (ترکیب پایه 77%VolZrB₂-20%SiC-3%Si₃N₄ است؛ در این ترکیب نسبت SiC_n به SiC_m برابر با ۳ است) در فرآیند تفجوشی بدون فشار مورد بررسی قرار گرفت؛ نتایج نشان داد:

۱- افزودن ذرات ZrC با درصد وزنی ۲۵ و ۳۰ درصد، باعث افزایش دانسیته نسبی به ۹۷/۰۴ شد. همچنین افزایش درصد ZrC به بالای ۳۰ درصد باعث کاهش حداکثر دانسیته نسبی خواهد شد.

۲- با توجه به سختی بالای ZrC و همچنین کنترل رشد دانه توسط آن افزودن ذرات ZrC تا ۳۰ درصد وزنی سبب افزایش سختی شد و سختی از ۱۳/۰۱ به حداکثر ۱۶/۳ گیگاپاسکال افزایش یافت. در مقادیر بالای ۳۰ درصد اگرچه سختی بالاتر از نمونه بدون افزودنی است؛ اما به دلیل گسستگی ساختار و افزایش تخلخل های ظاهری باعث کاهش سختی از مقدار ماکزیمم خواهد شد.

۳- با توجه به تراکم بالاتر در نمونه ZSZ30 حرکت ترک در نمونه به سختی انجام پذیرفت؛ بنابراین چقرمگی نمونه از ۳/۰۹ به حداکثر ۴/۲۶ مگاپاسکال در جذر متر افزایش یافت.

۵- مراجع

[1] S. V. Ushakov & A. Navrotsky, "Experimental approaches to the thermodynamics of ceramics above 1500 C", Journal of the American Ceramic Society, vol. 95, no. 5, pp. 1463–1482, 2012.

[2] Z. Wu, X. Liang, Z. Shao, H. Chen, J. Li & J. Wang, "Highly porous multicomponent (Hf1/3Ta1/3Nb1/3) C ultra-high temperature ceramic with low thermal conductivity", Materialia, vol. 18, p. 101158, 2021.

[3] E. Zhang, W. Zhang, T. Lv, J. Li, J. Dai, F. Zhang, Y. Zhao, J. Yang, W. Li & H. Zhang, "Insulating and robust ceramic nanorod aerogels with high-temperature resistance over 1400° C",

- [24] J. Zhang & J. M. McMahon, "Temperature-dependent mechanical properties of ZrC and HfC from first principles", *Journal of Materials Science*, vol. 56, no. 6, pp. 4266–4279, 2021.
- [25] I. Forooghi & M. Mashhadi, "Pressureless Sintering & Mechanical & Thermal Properties of $ZrB_2-ZrC-SiC$ Nanocomposite", *Journal of Advanced Materials in Engineering (Esteghlal)*, vol. 39, no. 4, pp. 115–129, 2022.
- [26] M. Sarhangian & M. Mashhadi, "The Impact of Si_3N_4 Incorporation on the Mechanical Characteristics of ZrB_2-SiC Nanocomposite Sintered via Pressureless Method", *Heliyon*, 2024.
- [27] Z. Nasiri & M. Mashhadi, "Investigation on microstructure, mechanical properties and pressureless sintering behavior of ZrB_2-SiC nano/micron composites", 2018.
- [28] M. Vivekananthan, C. Ahilan, S. Sakthivelu & M. Saravanakumar, "A primary study of density and compressive strength of the silicon nitride and titanium nitride ceramic composite", *Materials Today: Proceedings*, vol. 33, pp. 2741–2745, 2020.
- [29] S. W. Hughes, "Measuring liquid density using Archimedes' principle", *Physics Education*, vol. 41, no. 5, p. 445, 2006.
- [30] L. Feng, W. G. Fahrenholtz & G. E. Hilmas, "Effect of ZrB_2 content on the densification, microstructure, and mechanical properties of $ZrC-SiC$ ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40, no. 2, pp. 220–225, 2020.
- [31] S. Li, Y. Zhu, J. Chai, Y. Liu, L. Niu, X. Gao, P. Jin, T. Shen, M. Cui & Z. Wang, "Effects of ZrC content on the microstructure and mechanical property of ZrC/ZTA composites consolidated by hot pressing", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 860, p. 158402, 2021.
- [32] V. Gropyanov & L. Bel'tyukova, "Sintering and recrystallization of $ZrC-ZrB_2$ compacts", *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 7, pp. 527–533, 1968.
- [33] Z. Yu, X. Lv, S. Lai, L. Yang, W. Lei, X. Luan & R. Riedel, " $ZrC-ZrB_2-SiC$ ceramic nanocomposites derived from a novel single-source precursor with high ceramic yield", *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 8, pp. 112–120, 2019.
- [34] S. Emami, E. Salahi, M. Zakeri & S. Tayebifard, "Effect of composition on spark plasma sintering of $ZrB_2-SiC-ZrC$ nanocomposite synthesized by MASPSyn", *Ceramics International*, vol. 43, no. 1, pp. 111–115, 2017.
- [14] A. Snyder, D. Quach, J. R. Groza, T. Fisher, S. Hodson & L. A. Stanciu, "Spark Plasma Sintering of $ZrB_2-SiC-ZrC$ ultra-high temperature ceramics at 1800 C", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 18, pp. 6079–6082, 2011.
- [15] T. G. Aguirre, C. L. Cramer, E. Cakmak, M. J. Lance & R. A. Lowden, "Processing and microstructure of ZrB_2-SiC composite prepared by reactive spark plasma sintering", *Results in Materials*, vol. 11, p. 100217, 2021.
- [16] F. Adibpur, S. A. Tayebifard, M. Zakeri & M. S. Asl, "Spark plasma sintering of quadruplet $ZrB_2-SiC-ZrC-Cf$ composites", *Ceramics International*, vol. 46, no. 1, pp. 156–164, 2020.
- [17] L. Silvestroni & D. Sciti, "Microstructure and properties of pressureless sintered ZrC -based materials", *Journal of Materials Research*, vol. 23, no. 7, pp. 1882–1889, 2008.
- [18] Z. Zhao, K. Li & W. Li, "Ablation behavior of $ZrC-SiC-ZrB_2$ and $ZrC-SiC$ inhibited carbon/carbon composites components under ultrahigh temperature conditions", *Corrosion Science*, vol. 189, p. 109598, 2021.
- [19] Y. Wang, G. Zhang & K. Chou, "Preparation and oxidation characteristics of $ZrC-ZrB_2$ composite powders with different proportions", *International journal of minerals, metallurgy and materials*, vol. 29, no. 3, pp. 521–528, 2022.
- [20] M. Tiwari, A. Singh & V. K. Singh, "The microstructural and mechanical behavior of in-situ synthesized ZrB_2-ZrC and $ZrB_2-SiC-ZrC$ composites: A comparative study", *Vacuum*, vol. 214, p. 112199, 2023.
- [21] E. W. Neuman, G. J. Harrington, G. E. Hilmas & W. G. Fahrenholtz, "Thermal conductivity of hot-pressed ZrB_2-ZrC ceramics", *Materialia*, vol. 26, p. 101638, 2022.
- [22] B. Ke, W. Ji, J. Zou, W. Wang & Z. Fu, "Densification mechanism, microstructure and mechanical properties of ZrC ceramics prepared by high-pressure spark plasma sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 43(8), pp. 3053–3061, 2023.
- [23] K. Cui, H. Mao, Y. Zhang, J. Wang, H. Wang, T. Tan & T. Fu, "Microstructure, mechanical properties, and reinforcement mechanism of carbide toughened ZrC -based ultra-high temperature ceramics: A review", *Composite Interfaces*, vol. 29, no. 7, pp. 729–748, 2022.

[40] R. Harrison & W. Lee, "Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: a review", *Advances in Applied Ceramics*, vol. 115, no. 5, pp. 294–307, 2016.

[41] H. B. Ma, G. J. Zhang, H. L. Liu, J. X. Liu, Y. Lu & F. F. Xu, "Effect of WC or ZrC addition on thermal residual stresses in ZrB₂SiC ceramics", *Materials & Design*, vol. 110, pp. 340–345, 2016.

[42] G. A. Gogotsi, "Fracture toughness of ceramics and ceramic composites", *Ceramics international*, vol. 29, no. 7, pp. 777–784, 2003.

[43] K. Matsui, K. Hosoi, B. Feng, H. Yoshida & Y. Ikuhara, "Ultrahigh toughness zirconia ceramics", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 120, no. 27, p. e2304498120, 2023.

۶- پی نوشت

[1] Ultra High Temperature Ceramics

[2] Snyder et al

[3] Silvestron et al

[4] Gropyzanov

[5] Image j

[6] Gropyzanov

[35] B. Ke, J. Zou, W. Wang, W. Ji & Z. Fu, "Fabrication and improved properties of ZrC-SiC-ZrB₂ ceramics by ultra-high pressure sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, 2024.

[36] H. L. Liu, G. J. Zhang, J. X. Liu & H. Wu, "Synergetic roles of ZrC and SiC in ternary ZrB₂-SiC-ZrC ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 16, pp. 4389–4397, 2015.

[37] A. Rezapour & Z. Balak, "Fracture toughness and hardness investigation in ZrB₂-SiC-ZrC composite", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 241, p. 122284, 2020.

[38] Q. Y. Liu, S. K. Sun, L. Y. Zeng, Y. You, W. M. Guo, L. X. Wu & H. T. Lin, "Improvement of sinterability and mechanical properties of ZrB₂ ceramics by the modified borothermal reduction methods", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40, no. 12, pp. 3844–3850, 2020.

[39] S. N. Katea, L. Riekehr & G. Westin, "Synthesis of nano-phase ZrC by carbothermal reduction using a ZrO₂-carbon nano-composite", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, no. 1, pp. 62–72, 2021.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

طراحی ترکیب شیمیایی یک نوع پوشش از آلیاژ چند جزئی بر پایه زیرکونیوم با ساختار شیشه‌ای بر روی زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به روش مگنترون اسپاترینگ

حسین شفیعی^۱، امیر سیف‌الدینی^{۱*}، سعید حسنی^۱، علی عبیداوی^۲

مقاله پژوهشی

۱- دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

۲- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

seifoddini@yazd.ac.ir*

چکیده

اعمال پوشش‌هایی با ساختار آمورف بر روی ابزارها و تجهیزات پزشکی می‌تواند باعث بهبود رفتار زیست سازگاری آنها گردد. یکی از این پوشش‌ها، پوشش‌های لایه نازک شیشه فلزی پایه زیرکونیوم می‌باشد. هدف از انجام این پژوهش طراحی یک آلیاژ جدید هفت جزئی با ساختار شیشه‌ای بر پایه زیرکونیوم و اعمال آن بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ (مورد استفاده برای ابزارهای جراحی) می‌باشد. مطالعات نشان می‌دهد عناصری همچون مس و نقره و حتی آلومینیوم در این ساختار شیشه‌ای باعث ایجاد خاصیت آنتی باکتریال، کروم باعث افزایش مقاومت به خوردگی و سیلیسیم و بور باعث افزایش تمایل به آمورف شدن ساختار می‌گردند. پس از بررسی‌های ترمودینامیکی در زمینه پیش‌بینی امکان آمورف شدن ساختار و کاهش احتمال تشکیل هرگونه فاز کریستالی در پوشش ایجاد شده و محاسبه فاکتور عدم تطابق، ابتدا آلیاژی با ترکیب شیمیایی $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}Br_{10}$ طراحی شد. در مرحله بعد عناصر موردنظر با نسبت استوکیومتری لازم، توزین و سپس با استفاده از یک آسیاب گلوله‌ای با همدیگر مخلوط شدند. سپس با استفاده از دستگاه تف جوشی به کمک قوس پلاسما، SPS، تارگتی با ترکیب شیمیایی موردنظر تولید شد. در ادامه با بکارگیری تارگت تولید شده در دستگاه پوشش دهی نوع کندو پاش (مگنترون اسپاترینگ)، لایه‌های نازکی از آلیاژ مذکور با دو ضخامت مختلف بر روی زیر لایه فولاد ۳۱۶ ایجاد شدند. بررسی‌های انجام شده حاکی از موفقیت‌آمیز بودن آلیاژ طراحی شده در حصول به یک ساختار کاملاً آمورف می‌باشد. علاوه بر عدم وجود ساختار کریستالی، یکنواختی پوشش، همگن بودن ترکیب شیمیایی در نقاط مختلف، پیوستگی بسیار خوب با زیر لایه از دیگر ویژگی‌های پوشش تولید شده می‌باشد. لذا می‌توان گفت اعمال آن بر روی ابزارهای فولادی یو پزشکی می‌تواند باعث افزایش رفتار زیست سازگاری آنها گردد.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۰۳

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۱۰

کلید واژگان:

لایه نازک شیشه‌های فلزی

فولاد زنگ نزن ۳۱۶

ساختار آمورف

Designing the Chemical Composition of a Coating of a Multi-Component Zr-Based Alloy with a Glass Structure on a 316 Stainless Steel Substrate by Magnetron Sputtering Method

Hossein Shafyei¹, Amir Seifoddini^{1*}, Saeed Hasani¹, Ali Obeydavi²

1- Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University.

2- Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology.

* seifoddini@yazd.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Thin Film Metallic Glass

Stainless Steel 316

Amorphous Structure

Abstract

Applying coatings with amorphous structure on medical tools can improve their biocompatibility behavior. One of these coatings is Zr-based thin film metal glass coatings. The purpose of this research is to design a novel seven-component alloy with a Zr-based glass structure and apply it to 316 stainless steel (used for surgical instruments). Studies show that elements such as copper, silver and even aluminum in this glass structure create antibacterial properties, Cr increases corrosion resistance, and silica and boron increase the tendency of the structure to become amorphous. After thermodynamic investigations in predicting the possibility of amorphous structure and reducing the possibility of forming any crystalline phase in the coating and calculation of the misfit factor, first an alloy with the chemical composition of $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}Br_{10}$ was designed. The elements were weighed with the required stoichiometric ratio, and then they were mixed using a mechanical ball mill. Then, using SPS, Spark Plasma Sintering system, a target with the desired chemical composition was produced. Next, by using the target produced in a Magnetron Sputtering coating machine, thin layers of the alloy with two different thicknesses were applied on the 316 steel substrate. The investigations carried out indicate the success in obtaining a completely amorphous structure. In addition to the absence of any crystalline structure, the uniformity of the coating, the homogeneity of the chemical composition, a very good connection with the substrate are other characteristics of the produced coating. Therefore, it can be said that its application on biomedical steel tools can increase their biocompatibility behavior.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Hossein Shafyei, Amir Seifoddini, Saeed Hasani, Ali Obeydavi, Designing the Chemical Composition of a Coating of a Multi-component Zr-Based Alloy with a Glass Structure on a 316 Stainless Steel Substrate by Magnetron Sputtering Method, New Process in Material Engineering, 2024, 18(4), 71-84.

۱- مقدمه

در میان آلیاژهای شیشه فلزی، آلیاژهای شیشه فلزی پایه زیرکونیوم، به دلیل خواص منحصر به فرد خود، بخصوص هنگامی که برای کاربردهای بیوپزشکی مورد استفاده قرار گیرند، توجه بیشتری از محققین را به خود جلب کرده است. هنگامی که این آلیاژها به صورت یک لایه نازک و با ساختار شیشه‌ای بر روی ابزارهای جراحی از جمله ابزارهای ساخته شده از فولادهای زنگ نزن ۳۱۶ اعمال می‌شوند، می‌توانند باعث افزایش خواص زیست سازگاری، افزایش مقاومت به خوردگی و حتی ایجاد خاصیت آنتی باکتریال گردند. این ابزارها، هنگامی که در تماس با باکتری‌ها قرار می‌گیرند به شدت آلوده می‌شوند [۱]. لذا ایجاد پوشش‌هایی با خاصیت ضد میکروبی و یا پوشش‌هایی با خاصیت عدم چسبندگی باکتری بر روی سطوح آنها از جمله موضوعات مهم و مطرح در دنیا می‌باشد. مطالعات نشان می‌دهد یکی از جدیدترین پوشش‌های مطرح در این زمینه، پوشش‌های پایه زیرکونیوم و با ساختار شیشه‌ای می‌باشند. وجود عناصری همچون مس، نقره و یا حتی آلومینیوم در این پوشش‌ها باعث ایجاد خاصیت ضد میکروبی در آنها شده، علاوه بر این به دلیل وجود ساختار شیشه‌ای و برخورداری از صافی سطح بالا، امکان چسبیدن باکتری‌های و تشکیل بیو فیلم‌ها بر روی آنها کمتر است. لازم به ذکر است که مس و نقره [۶-۲] بعنوان دو عنصر آنتی باکتریال از سال‌های بسیار قدیم تاکنون مورد استفاده قرار می‌گرفته است. به همین دلیل در آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا عنصر مس به عنوان اولین ماده جامد ضد میکروبی ثبت شده است. در مورد مکانیزم تخریب باکتری‌ها توسط این دو عنصر باید گفت یون‌های این دو عنصر با نشست بر روی غشای سلول، به راحتی وارد سلول می‌شوند و عملکرد آن را مختل می‌سازند. در نتیجه باکتری، بر اثر عدم تغذیه، از بین می‌رود [۷-۶].

پارامتر دیگری که می‌تواند بر رفتار آنتی باکتریال سطح یک ابزار جراحی و یا به عبارتی میزان چسبیدن باکتری‌ها به این ابزارها تأثیرگذار باشد، میزان ناهمواری‌های سطحی آنها می‌باشد. لذا اعمال پوشش‌های لایه نازک شیشه فلز با

بهره‌مندی از صافی سطح بسیار خوب، به علت آمورف بودن ساختار و برخورداری از ساختاری بدون مرز دانه، می‌تواند این هدف را تأمین کند [۸-۱۳]. در مورد رابطه بین میزان زبری سطوح مختلف با میزان چسبندگی سلول‌های سرطانی تاکنون مطالعات وسیع و گسترده‌ای انجام شده است [۸، ۱۳-۱۷]. مطالعات نشان می‌دهد اعمال لایه نازک شیشه فلز $Zr-Cu-Al$ و $Zr_{39}Cu_{39}Ag_{22}$ [۱۸] و یا اعمال پوشش آمورف $Zr-Cu-Al$ و Ag بر روی زیر لایه فولاد ۳۰۴ [۱۹] و یا اعمال دو پوشش لایه نازک پایه زیرکونیوم با ترکیب‌های $Zr_{46}Ti_{40}Ag_{14}$ و $Zr_{46}Ti_{43}Al_{11}$ [۲۰] باعث کاهش چسبندگی دو باکتری متداول بیمارستانی و مقاوم در برابر پنی سیلین، اشتریا کلی و استافیلوکوک اورئوس به پوشش گردیده و یا رشد، تکثیر و حرکت آنها را با مشکل روبرو کرده است. در تمامی این پژوهش علت را صافی سطح پوشش به دلیل آمورف بودن ساختار گزارش کرده‌اند.

همچنین رفتار خوردگی این پوشش‌ها در محیط‌های مختلف توسط گروه وسیعی از محققان مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. نتایج تمامی این بررسی‌های حاکی از افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش‌های آمورف نسبت به زیر لایه‌های مختلف بدون پوشش می‌باشد [۲۶-۲۱] برای مثال: بررسی رفتار خوردگی آلیاژ شیشه‌ای پایه زیرکونیوم $Zr-Cu-Ni$ [۲۱]، لایه نازک پایه زیرکونیوم $Zr-Cu-Ni-Al$ ، لایه نازک شیشه فلز $Zr-Ti-B-Si$ با درصدهای مختلف سیلیسیم [۲۳]، آلیاژ $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ [۲۴-۲۵] حاکی از آن است که اعمال پوشش باعث افزایش مقاومت به خوردگی نسبت به زیر لایه گردیده است. همچنین گزارش شده افزایش ضخامت پوشش، باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی می‌گردد [۲۵].

یکی دیگر از ویژگی‌های پوشش‌های لایه نازک شیشه فلز به دلیل بهره‌مندی از ساختار آمورف افزایش خاصیت آب‌گریزی آنهاست. آب دوست بودن یا آب‌گریز بودن یک سطح نیز می‌تواند شاخصی برای میزان مقاومت یک سطح در مقابل خوردگی باشد. مطالعات نشان می‌دهد پوشش‌های

نوع عنصر	اندازه (میکرون)	میزان خلوص	شرکت تولیدکننده
Zr	۲۵	۹۹۵	کوه جنوبی
Cu	۱۲	۹۹۵	مرک آلمان
Al	۱۵	۹۹۵	مرک آلمان
Ag	۱۰	۹۹۵	مرک آلمان
Cr	-۶۳	۹۹۵	کوه جنوبی
Si	-۱۰	۹۹۵	مرک آلمان
B	-۲	۹۹۵	مرک آلمان
اسید استناریک	-	۹۷۵	مرک آلمان

همچنین ترکیب شیمیایی فولاد ۳۱۶ مورد استفاده در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول (۲): ترکیب شیمیایی فولاد ۳۱۶ مورد استفاده (برحسب درصد

وزنی).

C	۰/۰۲۳
Ni	۱۱/۲۸۰
Cr	۱۷/۰۲۴
Mo	۲/۲۳۱
Mn	۱/۱۹۱
Si	۰/۵۸۲
N	۰/۰۴۵
P	۰/۰۲۸
S	۰/۰۰۶
Fe	بقیه

۲-۲- انجام آزمایشات

- توزین پودر مواد و انجام آلیاژ سازی مکانیکی

ابتدا پودر مواد اولیه مورد نیاز به نسبت استوکیومتری لازم توسط یک ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و سپس بعد از افزودن نیم گرم اسید استناریک به آنها توسط دستگاه آسیاب گلوله‌ای مدل PM100 ساخت شرکت Rctsch تحت عملیات همگن سازی قرار گرفت. عملیات همگن سازی تحت اتمسفر آرگون، با نسبت گلوله به پودر ۱۰ به ۱، به مدت ۳ ساعت و با سرعت چرخش ۲۰۰ rpm انجام شد. مقدار پودرهای مصرفی برای تولید آلیاژ $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}Br_{10}$ در جدول (۳) ارائه شده است.

جدول (۳): مقدار پودر های مصرفی اولیه جهت تهیه تارگت.

عنصر	Zr	Cu	Al	Ag	Cr	Si	B
درصد اتمی	۳۰	۲۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
درصد وزنی	۴۳/۷	۲۰/۳	۴/۳	۱۷/۲	۸/۳	۴/۵	۱/۷

آمورف پایه زیرکونیوم به علت دارا بودن خاصیت آب گریزی بالا (و یا به عبارتی کاهش زاویه تماس) مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به زیر لایه از خود نشان می‌دهند [۳۱-۲۷].

یکی دیگر از ویژگی‌های پوشش‌های پایه زیرکونیوم با ساختار آمورف پایین بودن مقدار انرژی آزاد سطحی آنهاست که باعث افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها می‌گردد. نتایج جمع‌بندی شده در مورد طیف وسیعی از پوشش‌های شیشه فلزی نشان می‌دهد اصولاً هر چه یک پوشش انرژی سطحی کمتری داشته باشد، دارای زاویه تماس کمتر بوده و در نتیجه از مقاومت خوردگی بالاتری برخوردار است [۲۰ و ۳۲]. لذا به نظر می‌رسد اعمال لایه نازک شیشه فلز طراحی شده پایه زیرکونیوم با ترکیب شیمیایی $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}Br_{10}$ به علت برخورداری از یک ساختار آمورف، صافی سطح بالا و پیوستگی خوب با زیر لایه و وجود عناصری همچون مس، نقره آلومینیوم و کروم در آن، می‌تواند علاوه بر بهره‌مندی از خاصیت آنتی باکتریال، باعث افزایش آب گریزی، کاهش زاویه تماس و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی زیر لایه فولادی گردیده و نهایتاً باعث بهبود رفتار زیست سازگاری این ابزارها در محیط‌های بیمارستانی خواهد شد.

۲- مواد و روش انجام پژوهش

۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش، برای تهیه آلیاژ و ساخت تارگت لایه نشانی کندوپاش از پودر عناصر فلزی و شبه فلزی با درصد خلوص بالا استفاده شد. این مواد شامل پودرهای زیرکونیوم، سیلیسیم، آلومینیوم، کروم، بور، مس و نقره می‌باشند. همچنین گاز آرگون، اسید استناریک، فولاد زنگ نزن ۳۱۶L و ویفر سلیکونی (به عنوان زیر لایه) و مواد اولیه لازم برای متالوگرافی نیز مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات پودرهای مورد استفاده در تهیه تارگت اولیه در جدول (۱) داده شده است.

جدول (۱): مشخصات پودر های مورد استفاده در تهیه تارگت .

- لایه نشانی به روش کندوپاش (مگترون اسپاترینگ)

برای تهیه لایه‌های نازک شیشه فلزی از دستگاه کندوپاش با جریان DC، مدل DST3-A استفاده شد. این دستگاه ساخت شرکت پوشش‌های نانو ساختار ایران می‌باشد. لازم به ذکر است که عملیات پوشش‌دهی علاوه بر اینکه بر روی نمونه‌هایی از فولاد زنگ نزن ۳۱۶ انجام شد، بر روی تعداد نمونه از نوع ویفر سیلیکونی به ابعاد 1×1 سانتی‌متر نیز انجام شد. در جدول (۵) نیز پارامترهای انتخاب شده در حین فرایند پوشش‌دهی ارائه شده است.

جدول (۵): پارامترهای پوشش‌دهی دستگاه کندوپاش.

پارامتر	ضخامت یک میکرون	ضخامت نیم میکرون
فشار خلأ اولیه (تور)	10^{-4}	10^{-4}
فشار خلأ حین پوشش‌دهی (تور)	$9/8 \times 10^{-3}$	$6/35 \times 10^{-3}$
توان (وات)	۱۰۴	۳۶/۱
ولتاژ (ولت)	۳۴۷	۳۶۱
جریان (آمپر)	۰/۳	۰/۱
فاصله تارگت تا زیر لایه (سانتی‌متر)	۱۲	۱۲
دمای زیر لایه	دمای محیط	دمای محیط
سرعت چرخش زیر لایه (rpm)	۱۰	۱۰
زمان پوشش‌دهی (دقیقه)	۶۰	۶۰
شار گاز آرگون (cm^3/min)	۱۰	۱۰

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی امکان آمورف شدن ساختار بر اساس

محاسبات ترمودینامیکی

نوع عناصر آلیاژی انتخاب شده در این پژوهش بایستی به گونه‌ای باشد که بتواند تا حدی دستیابی به یک پوشش با ساختار آمورف را تضمین نماید. لذا در ابتدا موضوع امکان آمورف شدن ساختار پوشش بر اساس محاسبات ترمودینامیکی و همچنین اصول و راهکارهای معرفی شده توسط سایر محققین بخصوص اصول سه گانه معرفی شده توسط اینو^۴، پرداخته خواهد شد. در این رابطه، چند جزئی بودن سیستم آلیاژی انتخاب شده، بالا بودن میزان اختلاف

-تهیه تارگت‌های موردنیاز برای کندوپاش با استفاده از دستگاه تف جوشی قوس پلاسما

پس از مخلوط کردن پودرها توسط یک آسیاب گلوله‌ای، برای تهیه تارگت‌های موردنیاز برای کندوپاش، از فرآیند تف جوشی به کمک قوس پلاسما (SPS)^۱ استفاده شد. پارامترهای انتخابی برای انجام آزمایشات در جدول (۴) آورده شده است. برای تهیه تارگت لایه نشانی، نیز از قالب‌های گرافیتی با قطر $50/8$ میلی‌متر استفاده شد.

جدول (۴): شرایط انجام فرایند SPS.

خلا (تور)	۰/۰۱
پالس (خاموش و روشن) (میلی ثانیه)	۶۰-۲۴۰
ولتاژ (ولت)	۲/۵
جریان (آمپر)	۱۱۰۰
زمان (دقیقه)	۱۰
فشار (مگا پاسکال)	۴۰
دما (سانتی‌گراد)	۸۵۰

- بررسی ساختاری تارگت تولید شده

برای انجام مطالعات ساختاری تارگت تولید شده، پوشش‌های ایجاد شده، از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ و نشر میدانی^۳ استفاده شد. برای تعیین فازهای موجود در تارگت از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Philips XPER استفاده شد. همچنین برای اطمینان از آمورف بودن ساختار پوشش از دستگاه پراش پرتو ایکس مجهز به سیستم Grazing Incident Beam (GIXRD) موجود در شرکت نقش پراش صنعتی اصفهان واقع در شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان استفاده شد.

- آماده‌سازی سطحی زیر لایه فولاد زنگ نزن

برای تهیه زیر لایه، ورق فولاد زنگ نزن ۳۱۶L با استفاده از دستگاه برش سیم، برش داده شد و نمونه‌هایی به ابعاد 1×1 سانتیمتر تهیه شدند. پس از زدودن آلودگی‌های سطحی و عملیات سنباده زنی با سنباده‌های مختلف تا سنباده ۱۲۰۰، عملیات پولیش بر روی آنها انجام شد. پس از انجام این عملیات، نمونه‌ها توسط آب و اتانول شستشو و خشک شده و آماده لایه نشانی گردیدند.

جامد کوچک‌تر شده و شرایط برای تشکیل محلول جامد سخت‌تر می‌شود و در نتیجه شرایط بهتری را برای آمورف شدن ساختار فراهم می‌آورد.

در جدول (۶) شعاع اتمی عناصر موجود در آلیاژ و همچنین میزان اختلاف شعاع اتمی این عناصر با عنصر پایه زیرکونیوم ارائه شده است.

جدول (۶): شعاع اتمی عناصر و درصد اختلاف شعاع اتمی آنها با عنصر پایه زیرکونیوم.

عنصر	Zr	Cu	Ag	Al	Cr	B	Si
شعاع اتمی (آنگستروم) (Å)	۱/۶	۱/۲۸	۱/۴۴	۱/۴۳	۱/۲۸	۰/۸۴	۱/۱۱
درصد اختلاف شعاع اتمی	-	۲۰	۱۰	۱۱	۲۰	۴۷	۳۰

ملاحظه می‌شود که این اصل نیز به‌خوبی فراهم شده و عنصر پایه زیرکونیوم با دیگر عناصر دارای اختلاف اندازه اتمی در محدوده ۱۰ تا ۴۷ درصد می‌باشد.

گرچه ممکن عناصر بر روی همدیگر تأثیر متقابل نیز داشته باشند و امکان انحلال این عناصر در همدیگر وجود داشته باشد، لذا جهت اطمینان بیشتر، میزان درصد اختلاف شعاع اتمی ۷ عنصر انتخاب شده با همدیگر، برای هر زوج اتمی موجود در این سیستم، مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جداول ۷ ارائه شده است.

جدول (۷): درصد اختلاف شعاع اتمی کلیه زوجهای اتمی موجود در آلیاژ.

عنصر	Si	B	Cr	Al	Ag	Cu	Zr
Zr	۳۰	۴۷	۲۰	۱۱	۱۰	۲۰	۰
Cu	۱۳	۳۴	۰	۱۰	۱۱	۰	-
Ag	۲۳	۴۲	۱۱	۰/۷	۰	-	-
Al	۲۲	۴۱	۱۰	۰	-	-	-
Cr	۱۳	۳۴	۰	۰	-	-	-
B	۲۴	۰	-	-	-	-	-
Si	۰	-	-	-	-	-	-

نتایج نشان می‌دهد که بیشترین اختلاف مربوط به زوج تشکیل شده با عنصر B و حتی Si است. به نظر می‌رسد این دو عنصر می‌تواند تأثیر گذاری بیشتری بر روی سیستم آلیاژی

اندازه اتمی بین اتم‌های حلال و اتم‌های عناصر حل‌شونده و منفی بودن تغییرات آنتالپی انحلال عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژ به‌عنوان سه اصل و قاعده کلی برای دست‌یابی به یک ساختار آمورف مطرح می‌باشد.

اصل اول: مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که هر چه تعداد عناصر آلیاژی در یک سیستم بیشتر باشد، احتمال بلوری شدن ساختار کمتر می‌شود. به عبارتی، در سیستم‌های چند جزئی به علت ایجاد یک آشفتگی و درهم ریختگی احتمال تشکیل شدن ساختار کریستالی و منظم کمتر و احتمال آمورف شدن ساختار بیشتر است. همچنین گفته شده، به علت اینکه در سیستم‌های چند جزئی امکان تشکیل فازهای کریستالی متعددی وجود دارد، تشکیل چند فاز مختلف با همدیگر و به‌طور هم‌زمان باعث ایجاد اختلال در سیستم شده و شرایط را برای تشکیل یک ساختار آمورف مستعدتر می‌نماید. به همین دلیل توسط اینو چند جزئی بودن سیستم آلیاژی به عنوان اولین شرط لازم برای تشکیل ساختار آمورف مطرح شده است [۳۳]. لذا می‌توان گفت انتخاب سیستم آلیاژی ۷ جزئی متشکل از عنصر زیرکونیوم (به‌عنوان فلز پایه) و عناصر مس، نقره، آلومینیوم، کرم، بور و سیلیسیم بخوبی می‌تواند اولین شرط اینو را تأمین کند.

اصل دوم: بر اساس اصل دوم، یکی از دیگر پارامترهای مهم در طراحی یک آلیاژ که می‌تواند به آمورف شدن کمک کند، میزان اختلاف اندازه اتمی بین اتم‌های حلال و اتم‌های عنصر حل‌شونده می‌باشد [۳۳]. اختلاف زیاد بین این دو باعث ایجاد تنش‌های درون شبکه‌ای می‌گردد. این امر می‌تواند باعث ناپایدار شدن شرایط دستیابی به یک ساختار کریستالی گردد. از طرف دیگر اختلاف زیاد در اندازه اتمی باعث قرار گرفتن اتم‌های کوچکتر در فضای خالی بین اتم‌های بزرگتر می‌گردد. بر شدن فضاهای خالی باعث خواهد شد که پدیده نفوذ تا حدی با مشکل روبرو شود، لذا احتمال آمورف شدن ساختار را افزایش می‌دهد [۳۴]. از طرفی بر اساس قانون هیوم- روتری^۵ هرچه اختلاف اندازه اتم بین عنصر حلال و عنصر حل‌شونده بیشتر باشد، منطقه حلالیت

بر اساس محاسبات انجام شده فاکتور عدم تطابق اندازه اتمی برای آلیاژ تولیدی برابر با $7/2$ می‌باشد. با توجه این که عدد به دست آمده بزرگ‌تر از $6/6$ می‌باشد، لذا می‌توان پیش بینی کرد که ساختار نهایی پوشش‌های تولیدی آمورف خواهد بود.

اصل سوم: اصل سوم جهت دستیابی به یک ساختار آمورف، منفی بودن تغییرات آنتالپی انحلال عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژ می‌باشد. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که با افزایش تغییرات آنتالپی انحلال، توانایی نفوذ و جابجا شدن اتم‌ها کاهش یافته و احتمال آمورف شدن ساختار افزایش می‌یابد [۳۴ و ۳۷]. در جدول (۸) تغییرات آنتالپی ناشی از انحلال ۶ عنصر موجود در آلیاژ در فلز پایه زیرکونیوم ارائه شده است.

جدول (۸): تغییرات آنتالپی ناشی از انحلال دیگر عناصر در زیرکونیوم.

عنصر	Cu	Ag	Al	Cr	B	Si
آنتالپی انحلال (KJ/mole)	-۲۳	-۲۰	-۴۴	-۱۲	-۷۱	-۸۴

همان‌طور که مشاهده می‌شود، تغییرات آنتالپی انحلال همه عناصر در فلز پایه زیرکونیوم منفی است.

نکته مهم: باز هم مشاهده می‌شود که بیشترین تغییرات آنتالپی مربوط به انحلال دو عنصر بور و سیلیسیم است.

به علت تأثیر متقابل عناصر بر همدیگر و جهت اطمینان بیشتر از منفی بودن و یا منفی نبودن تغییرات آنتالپی انحلال دیگر عناصر موجود در آلیاژ، تغییرات آنتالپی انحلال برای تمامی زوج‌های اتمی موجود، مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جداول (۹) ارائه شده است.

جدول (۹): تغییرات آنتالپی انحلال (kJ.mol^{-1}) برای زوج‌های اتمی موجود در سیستم آلیاژی مورد استفاده.

عنصر	Si	B	Cr	Al	Ag	Cu	Zr
Zr	-۸۴	-۷۱	-۱۲	-۴۴	-۲۰	-۲۳	-
Cu	-۱۹	۰	۱۲	-۱	۲	-	-
Ag	-۲۰	۵	۲۷	-۴	-	-	-
Al	-۱۹	۰	-۱۰	-	-	-	-
Cr	-۳۷	-۳۱	-	-	-	-	-
B	-۱۴	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	-	-	-	-

انتخاب شده داشته باشند و احتمال آمورف شدن ساختار را نسبت به سایر عناصر بیشتر نمایند. لازم به ذکر است برای به دست آوردن میزان درصد اختلاف اندازه اتمی در محاسبات بالا، از رابطه (۱) استفاده شد.

$$\frac{R_A - R_B}{R_A} \times 100 \quad (1)$$

در حالی که در این رابطه R_A و R_B به ترتیب شعاع اتمی عنصر حلال و عنصر حل شونده می‌باشد.

محاسبه فاکتور عدم تطابق:

پارامتر دیگری که توسط گروهی از محققین برای نشان دادن درصد اختلاف اندازه اتمی مورد استفاده قرار گرفته است، فاکتور عدم تطابق می‌باشد. بررسی‌های انجام شده توسط گروهی از محققین حاکی از آن است چنانچه فاکتور عدم تطابق بزرگ‌تر از $6/6$ باشد، امکان آمورف شدن ساختار بسیار بالاست و اگر کمتر از این مقدار باشد، احتمال تشکیل محلول جامد وجود دارد [۳۶]. فاکتور عدم تطابق اندازه اتمی که موسوم به فاکتور دلتا (δ)، می‌باشد، طبق معادله‌های (۲) و (۳) به صورت زیر محاسبه می‌گردد [۳۵-۳۶].

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^N C_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (2)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^N C_i r_i \quad (3)$$

در حالی که در روابط بالا، δ ، C_i ، N ، $\bar{r}$ و r_i به ترتیب فاکتور عدم تطابق، تعداد عناصر موجود در آلیاژ، درصد اتمی هر عنصر در آلیاژ، شعاع اتمی میانگین و شعاع اتمی هر عنصر می‌باشد. آلیاژ طراحی شده در این پژوهش، آلیاژ $\text{Zr}_{30}\text{Cu}_{20}\text{Ag}_{10}\text{Al}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_{10}\text{Si}_{10}$ متشکل از ۷ جز می‌باشد، لذا N برابر با هفت است. محاسبات انجام شده که با استفاده از معادله (۳) صورت گرفت، نشان داد که برای آلیاژ فوق شعاع اتمی میانگین برابر با $1/35$ آنگستروم می‌باشد. پس از جای‌گذاری این دو پارامتر و دیگر پارامترها در معادله (۲) می‌توان فاکتور عدم تطابق را محاسبه کرد.

می‌توانند شرایط لازم برای آمورف شدن ساختار را به خوبی فراهم نمایند.

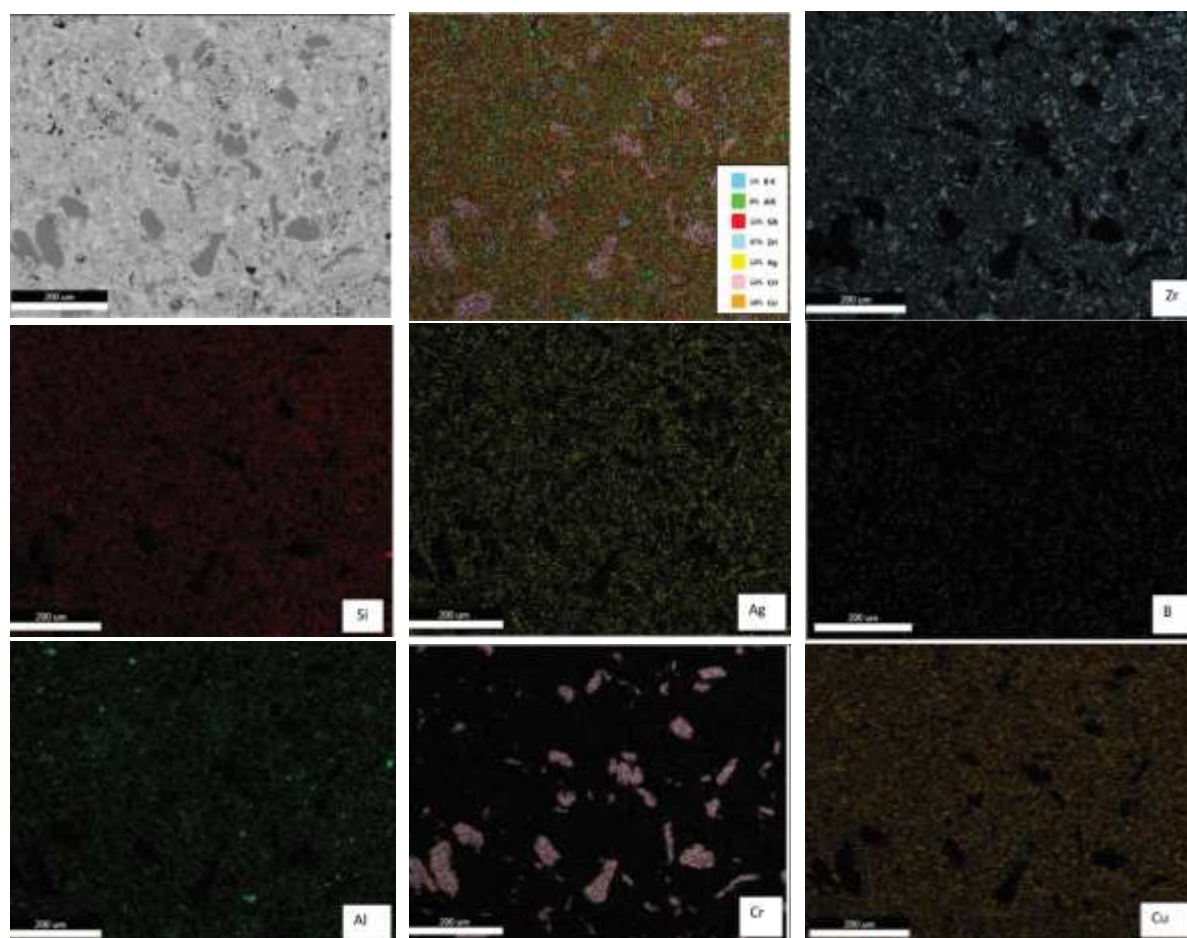
بر اساس اطلاعات ارائه شده در بالا، به نظر می‌رسد امکان بالایی برای آمورف شدن ساختار برای آلیاژ $Zr_{30}Cu_{20}Ag_{10}Al_{10}Cr_{10}B_{10}Si_{10}$ وجود دارد و با اطمینان بیشتری می‌توان این آلیاژ لایه نازک شیشه فلز را تولید و مورد مشخصه‌یابی قرار داد.

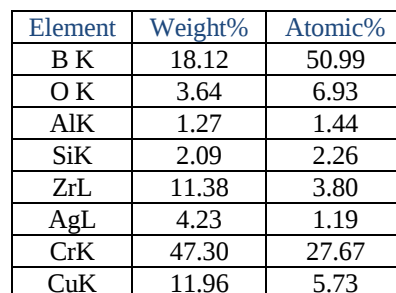
۳-۲- مطالعات ساختاری تارگت تولید شده

در شکل (۲) نقشه توزیع عنصری و آنالیز شیمیایی عناصر آلیاژی مختلف موجود در تارگت تولید شده توسط دستگاه SPS نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که کلیه عناصر از توزیع یکنواختی در تارگت تولید شده برخوردارند.

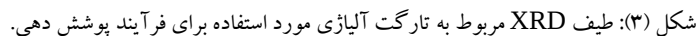
ملاحظه می‌شود تغییرات آنتالپی انحلال زوج‌های اتمی اکثر عناصر در همدیگر منفی است، به خصوص برای سیلیسیم. مقایسه نتایج ارائه شده در جدول (۹) نشان می‌دهد عنصری که با اتم زیرکونیوم اختلاف اندازه اتمی بیشتری دارند یا به عبارت دیگر عنصری که دارای شعاع اتمی کمتری هستند، به خصوص بور و سیلیسیم، دارای آنتالپی انحلال منفی تری نسبت به دیگر عناصر می‌باشند. به همین دلیل دو عنصر بور و سیلیسیم به طور وسیع و گسترده تری نسبت به سایر عناصر در طراحی و تولید آلیاژهای شیشه فلز مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

با توجه به منفی بودن آنتالپی انحلال و برآورده شدن اصل سوم اینو، به نظر می‌رسد عناصر انتخاب شده برای این آلیاژ





در شکل (۳) نیز طیف XRD مربوط به تارگت آلماژی تولید شده توسط دستگاه SPS نشان داده شده است.

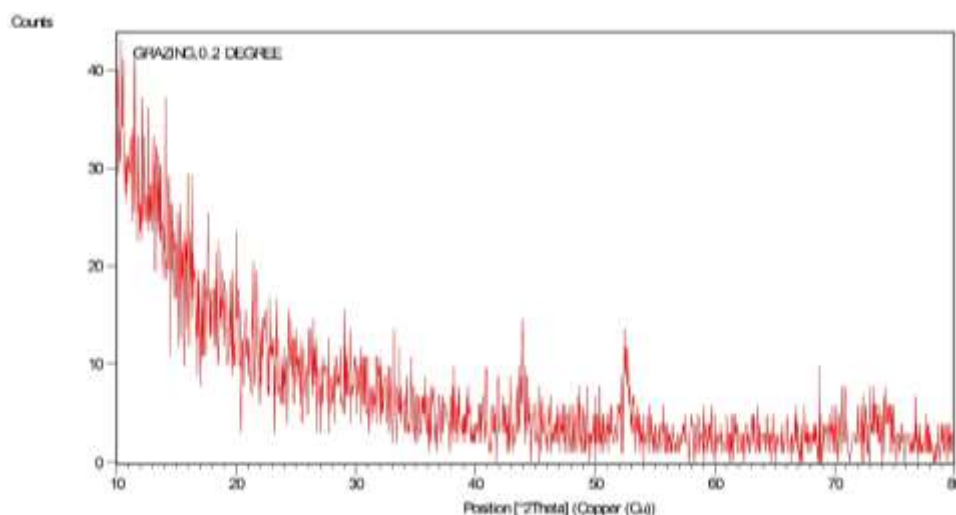


مشاهده می‌شود که بعضی از عناصر موجود در تارگت به شکل عنصری و یا ترکیبات بین فلزی متشکل از چند عنصر می‌باشند. البته وقوع این پدیده امری طبیعی است. چون در هنگام آسیاب کاری، امکان تشکیل این ترکیبات بین فلزی وجود دارد. از طرفی، علی‌رغم اینکه فرآیند آسیاب کاری تحت اتمسفر خنثی، گاز آرگون، انجام شد، ولی به علت

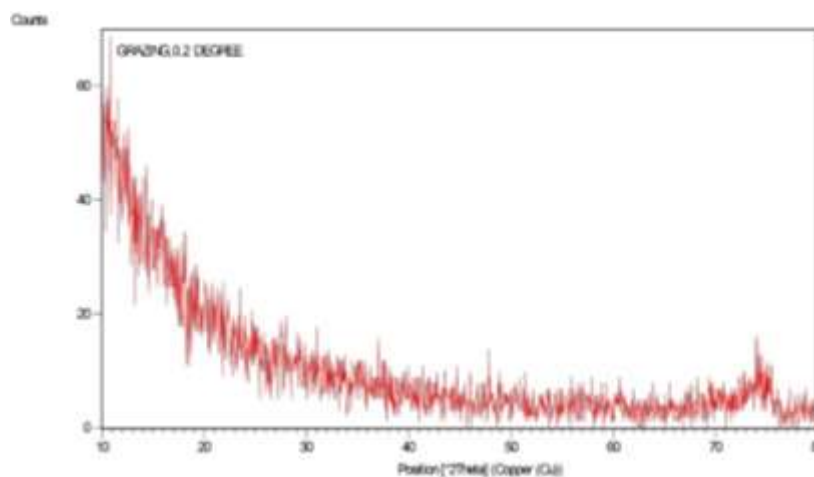
۳-۳- مشخصه یابی پوشش های تولیدی

برای اطمینان از آمورف بودن لایه‌های نازک تولید شده از آزمون پراش اشعه ایکس با زاویه خیلی کم $GIXRD$ استفاده شد. در شکل (۴) و (۵) به ترتیب الگوی پراش اشعه ایکس گریزینگ لایه نازک شیشه فلزی با ترکیب $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}B_{10}$ مربوط دو نمونه تولید شده به ترتیب با توان ۳۶ وات (۰/۱ آمپر) و با توان ۱۰۴ وات (۰/۳ آمپر).

آمپر) نشان داده شده است. عدم وجود هرگونه پیک شاخص در این دو نمودار (به جز دو پیک‌های ایجاد شده ناشی از زیر لایه سیلیکونی در نمونه با ضخامت کمتر) حاکی از عدم وجود هرگونه ساختار کریستالی در این دو نمونه می‌باشد. لذا می‌توان گفت که پوشش‌های ایجاد شده دارای ساختار آمورف می‌باشند.



شکل (۴): الگوی پراش اشعه ایکس $GIXRD$ لایه نازک شیشه فلزی تولید شده با توان ۳۶ وات (۰/۱ آمپر).

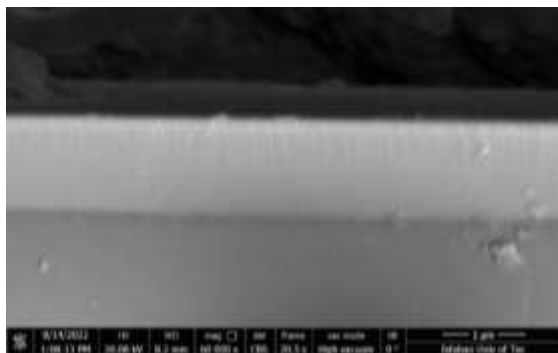


شکل (۵): الگوی پراش اشعه ایکس $GIXRD$ لایه نازک شیشه فلزی تولید شده با توان ۱۰۴ وات (۰/۳ آمپر).

در شکل‌های (۶) و (۷) نیز تصاویر میکروسکوپی از سطح مقطع دو پوشش ایجاد شده با توان‌های مختلف نشان داده شده است. اندازه‌گیری ضخامت پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی FESEM نشان داد که نمونه تولید شده با توان ۳۶ وات (۰/۱ آمپر) دارای پوششی به ضخامت

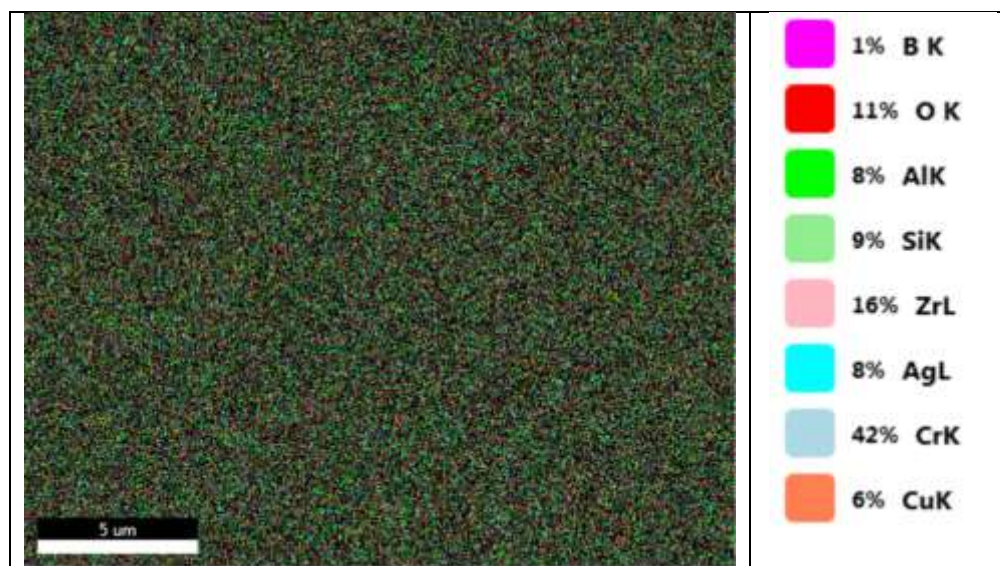
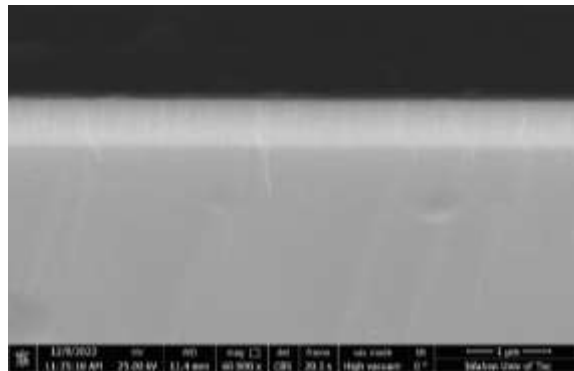
۵۰۴ نانومتر (حدوداً ۰/۵ میکرون) و نمونه تولید شده با توان ۱۰۴ وات (۰/۳ آمپر) دارای ضخامت ۱/۱۰ میکرون می‌باشد. مشاهده می‌شود که پوشش‌ها از صافی سطح و یکنواختی ضخامت نسبتاً خوبی برخوردارند. علاوه بر این پیوستگی بسیار خوبی در فصل مشترک بین پوشش و زیر لایه وجود

شکل (۶): تصویر میکروسکوپی از سطح مقطع پوشش ایجاد شده تولید شده با توان ۳۶ وات (۰/۱ آمپر) - با ضخامت (۰/۵ میکرون).



شکل (۷): تصویر میکروسکوپی از سطح مقطع پوشش ایجاد شده تولید شده با توان ۱۰۴ وات (۰/۳ آمپر) - با ضخامت بیشتر (۱/۱ میکرون)

دارد. همچنین در شکل (۸) نقشه عنصری مربوط به نحوه توزیع عناصر مختلف موجود در پوشش در کل سطح نمونه نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که توزیع این عناصر کاملاً به صورت یکنواخت است.

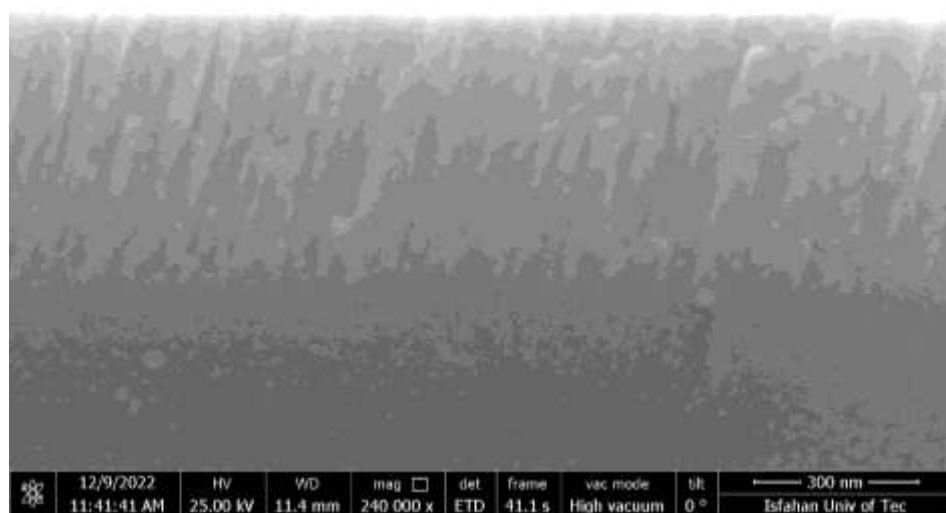
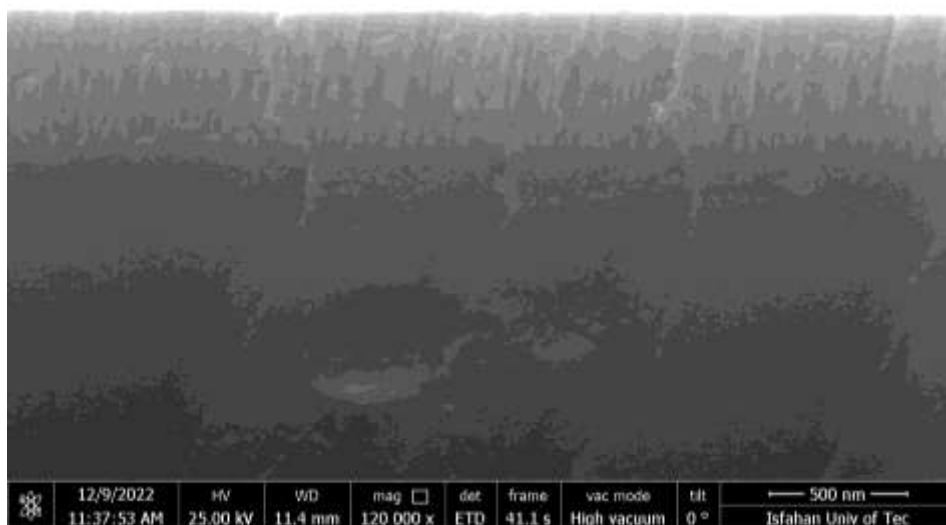


شکل (۸): نحوه توزیع عناصر مختلف موجود در پوشش در کل سطح پوشش.

شده، پیک مربوط به سیلیسیم با شدت بیشتری خود را نشان داده است. لازم به ذکر است به هنگام مطالعه سطح مقطع پوشش، از نمونه‌هایی استفاده شد که بر روی زیر لایه سیلیکونی پوشش داده شده بودند؛ زیرا براحتی می‌توان این نمونه‌ها را شکست و سطح مقطع پوشش را مورد مطالعه قرار داد.

بررسی انجام شده توسط میکروسکوپ الکترونی FESEM نشان می‌دهد که پوشش‌های ایجاد شده از یک ساختار ستونی برخوردار است. در شکل (۹) ساختار ایجاد شده در دو بزرگ نمایی مختلف نشان داده شده است.

نقشه عنصری رسم شده نشان می‌دهد که تمامی عناصری است که در تارگت مورد استفاده قرار گرفته‌اند، در پوشش نیز حضور دارند. لازم به ذکر است فلز بور به علت سبک بودن در آنالیز انجام شده خود را نشان نداده است. وجود اکسیژن در ساختار پوشش حاکی از وجود ترکیبات اکسیدی در پوشش می‌باشد. همانگونه که در بالا به آن اشاره شد، می‌تواند وجود این اکسیدها ناشی از وجود ترکیبات اکسیدی در تارگت مورد استفاده و یا ناشی از اکسید شدن احتمالی عناصر در حین فرآیند پوشش‌دهی، علی‌رغم وجود خلأ بالا، باشد. به علت اینکه پوشش بر روی ویفر سیلیکونی انجام



شکل (۹): وجود ساختار ستونی در پوشش‌های ایجاد شده- در دو بزرگ‌نمایی متفاوت.

انجام شده، تأییدکننده وجود یک ساختار کاملاً ستونی در پوشش ایجاد شده می‌باشد [۴۰].

۴- نتیجه‌گیری

بر اساس محاسبات ترمودینامیکی در هنگام طراحی یک آلیاژ جدید شیشه فلز جهت دستیابی به یک ساختار آمورف رعایت سه اصل: چند جزئی بودن سیستم آلیاژی انتخاب شده، بالا بودن میزان اختلاف اندازه اتمی بین اتم‌های حلال و اتم‌های عناصر حل شونده و منفی بودن تغییرات آنتالپی انحلال عناصر تشکیل‌دهنده ضروری است. لذا در طراحی آلیاژ جدید، $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}Br_{10}$ ، ابتدا سعی

لازم به ذکر است، علی‌رغم وجود ساختار ستونی به نظر می‌رسد که پوشش از صافی سطح خوبی نیز برخوردار باشد. وجود ساختار ستونی در پوشش‌های لایه نازک شیشه فلز توسط محققین دیگری گزارش شده است.

در پژوهش انجام شده توسط چو و همکارانش^۷ در سال ۲۰۱۴ بر روی لایه نازک شیشه فلز آلیاژ $Zr-Cu-Ni-Al$ پوشش داده شده بر روی زیر لایه سیلیکونی با دماهای مختلف چنین ساختار ستونی نیز مشاهده شده است [۳۹]. در پژوهش دیگری هم که در سال ۲۰۱۹ توسط رئوف و همکارانش^۸ بر روی شیشه فلز لایه نازک آلیاژ $Fe_{75}Zr_{25}$

antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 166, no. 1–2, pp. 119–135, 2011.

[8] J. P. Chu, T. Y. Liu, C. L. Li, C. H. Wang, J. S. C. Jang, M. J. Chen, S. H. Chang & W. C. Huang, "Fabrication and characterizations of thin film metallic glasses: anti-bacterial property and durability study for medical application", *Thin Solid Films*, vol. 561, pp. 102–107, 2014.

[9] V. K. Truong, R. Lapovok, Y. S. Estrin, S. Rundell, J. Y. Wang, C. J. Fluke, R. J. Crawford & E. P. Ivanova, "The influence of nano-scale surface roughness on bacterial adhesion to ultrafine-grained titanium", *Biomaterials*, vol. 31, pp. 3674–3683, 2010.

[10] Y. B. Wang, H. F. Li, Y. Cheng, Y. F. Zheng & L. Q. Ruan, "In vitro and in vivo studies on Ti-based bulk metallic glass as potential dental implant material", *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, pp. 3489–3497, 2013.

[11] J. Schroers, G. Kumar, T. M. Hodges, S. Chan & T. R. "Kyriakides, Bulk metallic glasses for biomedical applications", *JOM*, vol. 61, pp. 21–29. DOI: 10.1007/s11837-009-0128-1, 2009.

[12] C. R. Howlett, M. D. M. Evans, W. R. Walsh, G. Johnson & J. G. Steele, "Mechanism of initial attachment of cells derived from human bone to commonly used prosthetic materials during cell culture", *Biomaterials*, vol. 15, pp. 213–222, 1994.

[13] N. J. Hallab, K. J. Bundy, K. O'Connor, R. L. Moses & J. J. Jacobs, "Evaluation of metallic and polymeric biomaterial surface energy and surface roughness characteristics for directed cell adhesion, Tissue Eng. 7 roughness characteristics for directed cell adhesion", *Tissue Eng*, vol. 7, pp. 55–71, 2001.

[14] M. Lampin, R. Warocquier-Clérout, C. Legris, M. Degrange & M. F. Sigot-Luizard, "Correlation between substratum roughness and wettability, cell adhesion, and cell migration", *J. Biomed. Mater. Res*, vol. 36, pp. 99–108, 1997.

[15] D. D. Deligianni, N. D. Katsala, P. G. Koutsoukos & Y. F. Missirlis, "Effect of surface roughness of hydroxyapatite on human bone marrow cell adhesion, proliferation, differentiation and detachment strength", *Biomaterials*, vol. 22, pp. 87–96, 2001.

[16] M. G. Bourassa, M. Cantin, E. B. Sandborn & E. Pederson, "Scanning electron microscopy of surface irregularities and thrombogenesis of polyurethane and poly-ethylene coronary catheters",

شد با انتخاب یک سیستم آلیاژی ۷ جزئی، با اختلاف اندازه اتمی در محدوده ۱۰ تا ۴۷ درصد و تغییرات آنتالپی انحلال عناصر در محدوده ۲۰– تا ۸۴– کیلو ژول بر مول، همچنین محاسبه میزان فاکتور عدم تطابق، از آمورف شدن ساختار نهایی اطمینان حاصل شود. بررسی‌های ساختاری انجام شده توسط دستگاه پراش اشعه ایکس با زاویه کم (گریزینگ) حاکی از موفقیت آمیز بودن آلیاژ طراحی شده در حصول به یک ساختار کاملاً آمورف می‌باشد و در پوشش‌های تولیدی هیچگونه فاز کریستالی وجود ندارد. علاوه بر این دو پوشش تولید شده، با ضخامت‌های مختلف، دارای پیوستگی بسیار خوبی با زیر لایه می‌باشند. یکنواختی ضخامت و همگن بودن ترکیب شیمیایی در نقاط مختلف، از دیگر ویژگی‌های پوشش‌های تولیدی است. لذا می‌توان گفت اعمال آن بر روی ابزارهای جراحی می‌تواند باعث افزایش رفتار زیست سازگاری آنها گردد.

۵- مراجع

[1] F. W. Hyde, M. Alberg & K. Smith, "Comparison of fluorinated polymers against stainless steel, glass and polypropylene in microbial biofilm adherence and removal", *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, vol. 19, pp. 142–149, 1997.

[2] M. Rai, A. Yadav & A. Gade, "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials", *Biotechnology Advances*, vol. 27, pp. 76–83, 2009.

[3] J. L. Clement & P. S. "Jarrett, Metal-Based Drugs", *Antibacterial Silver*, vol. 1, no. 5-6, pp. 467–482, 1994.

[4] G. Borkow & J. Gabbay, "Copper, An Ancient Remedy Returning to Fight Microbial, Fungal and Viral Infections", *Current Chemical Biology*, vol. 3, n0. 3, pp. 272–278, 2009.

[5] G. Borkow & J. Gabbay, "Copper as a Biocidal Tool", *Current Medicinal Chemistry*, vol. 12, no. 18, pp. 2163–2175, 2005.

[6] G. Grass, C. Rensing & M. Solioz, "Metallic Copper as an Antimicrobial Surface", *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 75, no. 5, pp. 1541–1547, 2011.

[7] P. Dallas, V. K. Sharma & R. Zboril, "Silver polymeric nanocomposites as advanced

- [26] B. Subramanian, "In vitro corrosion and biocompatibility screening of Sputtered Ti₄₀Cu₃₆Pd₁₄Zr₁₀ thin film metallic glasses on steels", *Materials Science and Engineering*, vol. 47, pp. 48–56, 2015.
- [27] T. Ishizaki & N. Saito, "Rapid formation of a superhydrophobic surface on a magnesium alloy coated with a cerium oxide film by a simple immersion process at room temperature and its chemical stability", *Langmuir*, vol. 26, 9749-9755, 2010.
- [28] P. M. BarKhudarov, P. B. Shah, E. B. Watkins, D. A. Doshi, C. J. Brinker & J. Majewski, "Corrosion inhibition using superhydrophobic films", *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 897-902, 2008.
- [29] M. Yoldi, J. Garcia & R. Rodriguez, "Fabrication of superhydrophobic nanostructured films by physical vapour deposition", *Nanotech*, vol. 1, pp. 600-603, 2010.
- [30] J. H. Chu, J. Lee, C. C. Chang, Y. C. Chan, M. L. Liou, J. W. Lee, J. S. C. Jang & J. G. Duh, "Antimicrobial characteristics in Cu-containing Zr-based thin film metallic glass", *Surface & Coatings Technology*, vol. 259, pp. 87-93, 2014.
- [31] J. Lee, M. L. Liou & J. G. Duh, "The development of a Zr-Cu-Al-Ag-N thin film metallic glass coating in pursuit of improved mechanical, corrosion, and antimicrobial property for bio-medical application", *Surface and Coatings Technology*, vol. 310, pp. 214-222, 2017.
- [32] P. Yiu, W. Diyatmika, N. Bönninghoff, Y. C. Lu, B. Z. Lai & J. P. Chu, "Thin film metallic glasses: Properties, applications and future", *Journal of Applied Physics*, vol. 127, pp. 1-16, 2020.
- [33] A. Inoue, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", *Acta Materialia*, no. 48, pp. 279–306, 2000.
- [34] P. Jinn, J. S. C. Chu, J. C. Jang & et al, "Thin film metallic glasses: Unique properties and potential applications", *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 16, pp. 5097 –5122, 2012.
- [35] S. Guo & C. T. Liu, "Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase", *Progress in Natural Science: Materials International*, vo.21, pp. 433–446, 2011.
- [36] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin & et al, "Solid solution phase formation rules for multi-component Circulation, vol. 53, pp. 992–996. <http://circ.ahajournals.org/> by guest on March 29, 2015, 1976.
- [17] Q. Huang, Y. Yang, R. Hu, C. Lin, L. Sun & E. A. Vogler, "Reduced platelet adhesion and improved corrosion resistance of superhydrophobic TiO₂-nanotube-coated 316L stainless steel", *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, vol. 125, pp. 134–141, 2015.
- [18] A. Etienne, C. Der Loughian, M. Apreutesei, C. Langlois, S. Cardinal, J. M. Pelletier, J. P. Pierson & P. Steyer, "Innovative Zr-Cu-Ag thin film metallic glass deposited by magnetron PVD sputtering for antibacterial applications", *Journal of Alloys and Compounds*, 707, pp. 155-161, 2017.
- [19] H. W. Chen, K. Ch. Hsu, Y. Ch. Chan, J. G. Duh, J. W. Lee, J. S. C. Jang & G. J. Chen, "Antimicrobial properties of Zr–Cu–Al–Ag thin film metallic glass", *Thin Solid Films*, vol. 561, pp. 98–101, 2014.
- [20] A. Javed, M. Mudasser Khan, J. Camiller, M. Greenlee-Wacker & I. Shabib, "Property optimization of Zr-Ti-X (X = Ag, Al) metallic glass via combinatorial development aimed at prospective biomedical application", *Surface and Coatings Technology*, vol. 37225, pp. 278-287, 2019.
- [21] F. X. Qin, X. M. Wang & G. Q. Xie, "Microstructure and electrochemical behavior of Ti-coated Zr 55 Al 10 Ni 5 Cu 30 bulk metallic glass", *Intermetallics*, vol. 17, pp. 945–950, 2009.
- [22] C. Y. Chuang, Y. C. Liao, J. W. Lee, C. L. Li & J. G. Duh, "Electrochemical characterization of Zr-based thin film metallic glass in hydrochloric aqueous solution", *Thin Solid Films*, vol. 5291, pp. 338-341, 2013.
- [23] Y. L. Deng & J. W. Lee, "The fabrication and property evaluation of Zr–Ti–B–Si thin film metallic glass materials", *Surface and Coatings Technology*, vol. 259, pp. 115-122, 2014.
- [24] S. T. Rajan, M. Karthika, A. Bendavid & B. Subramanian, "Apatite layer growth on glassy Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ sputtered titanium for potential biomedical applications", *Applied Surface Science*, vol. 369, pp. 501-509, 2016.
- [25] B. Subramanian, S. Yugeswaran, A. Kobayashi & M. Jayachandran, "Fabrication of amorphous Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ thin films by ion beam sputtering and their corrosion behavior in SBF for bio implants", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 572, pp. 163-169, 2013.

alloys", Advanced Engineering Materials, vol. 10, no. 6, pp. 534–538, 2008.

[37] N. P. Djakonova & T. A. Sviridova, "On the synthesis of Zr-based bulk amorphous alloys from glass-forming compounds and elemental powders", Journal of Alloys and Compounds, vol. 367, no. 2, pp. 191–198, 2004.

[38] A. Takeuchi & A. Inoue, "Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element", Materials Transactions, vol. 46, no. 12, pp. 2817-2829, 2005.

[39] J. H. Chu, H. W. Chen, Y. C. Chan, J. G. Duh, J. W. Lee & J. S. C. Jang, "Modification of structure and property in Zr-based thin film metallic glass via processing temperature control", Thin Solid Films, vol. 561, pp. 38-42, 2014.

[40] A. Rauf, Y. Fang, H. Zhang, G. Peng & T. Feng, "Thickness effects on microstructure, mechanical and soft magnetic properties of sputtered Fe-Zr thin film metallic glass", Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 521, pp. 119500, 2019.

۶- پی نوشت

- [1] Spark Plasma Sintering
- [2] SEM
- [3] FESEM
- [4] Inoue
- [5] Hume - Rothery
- [6] Grazing Incident Beam
- [7] Chu et al
- [8] Rauf et al