

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی و تعیین اثر رطوبت، فشار پرس و زمان آسیاب، بر بهبود چگالی و خواص مکانیکی کاربید سیلیسیم

مقاله پژوهشی

حسین کیا^۱، پویا پیرعلی^{۲*}، حمیدرضا بهاروندی

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

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

۳- استاد، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

*ppirali@gmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۰۴/۰۳	در زمینه مواد آندی جایگزین برای گرافیت، ماده تیتانیوم نیوبات با استوکیومتری TiNb_2O_7 و ساختار کریستالی منوکلینیک یکی از موارد جالب توجه به شمار می‌آید. این ماده پتانسیل لیتیوم دار شدن بالایی دارد که به نوبه خود باعث ایمنی ذاتی و جلوگیری از احیاء یون‌های لیتیوم و در نهایت رشد به صورت دندریت‌های فلزی و ایجاد اتصال کوتاه داخلی می‌شود. برخلاف لیتیوم تیتانات ظرفیت ویژه جرمی این ماده قابل‌مقایسه با گرافیت و مناسب برای کاربردهای عملی است. در این تحقیق از دریافت سل - ژل بر اساس تبخیر برای سنتز نانوساختار تیتانیوم نیوبات با کوپلیم F127 به عنوان عامل هدایت ساختار استفاده شده است. سرامیک اکسیدی مضاعف به دست آمده نیمه‌هادی است و می‌توان آن را با تابش نور فرابنفش برای ایجاد حامل‌های بار و رسیدن آن‌ها به سطح تحریک کرد. با استفاده از این پدیده، نانوذرات نقره به عنوان جزء افزایش دهنده هدایت سطحی به صورت ترجیحی بر روی مراکز تجمع الکترون دکور می‌شوند. نمونه‌های به دست آمده با استفاده از روش‌های مختلف از جمله پراش پرتو ایکس پودری، تبدیل فوریه عبور فروسرخ، میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدان، آنالیز عنصری به صورت طیف انرژی اشعه ایکس و طیف‌سنجی بازتاب پخشی مشخصه‌یابی شده‌اند. همچنین نیم‌پیل‌های سکه‌ای با استفاده از مواد حاصل ساخته شدند و تحت آزمون ظرفیت‌سنجی گالوانواستاتیک مشخص شد که با دکوراسیون نانوذرات نقره بر روی مراکز تجمع الکترون سطحی می‌توان ظرفیت باتری حاصل را تا بیش از ۲/۵ برابر در نرخ شارژ و دشارژ بالا (۱۰C) افزایش داد.
کلید واژگان:	
سل - ژل	
اکسید مضاعف	
نقره	
باتری لیتیوم یون	
آند نداخلی.	

Silver Photodecoration on Nanostructured Titanium Niobate as an Active Anode Material for Li-Ion Batteries

Hossein Kiaa¹, Pouya Pirali^{2*}, Hamid Reza Baharvandi³

1- Phd of mechanical engineering student, Faculty of Materials and Manufacturing Technology, Malek ashtar university of technology, Tehran, Iran.

2- Assistant Professor, Faculty of Materials and Manufacturing Technology, Malek ashtar university of technology, Tehran, Iran.

3- Professor, Faculty of Materials and Manufacturing Technology, Malek ashtar university of technology, Tehran, Iran

*ppirali@gmail.com

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Sol-Gel

Mixed Oxide

Silver

Li-Ion Battery

Intercalation Anode.

Abstract

Amongst alternatives for graphite as anode material, titanium niobate with TiNb_2O_7 stoichiometry and monoclinic crystal structure is one of the most promising. This material offers high lithiation potential, leading to innate safety and hindering the reduction of lithium ions, which in extreme cases may lead to dendritic growth and catastrophic internal short-circuiting. Unlike LTO, the gravimetric specific capacity of TNO is comparable to graphite, making it a suitable candidate for practical applications. This report uses an evaporative sol-gel approach to synthesize nanostructured TNO using F127 as structure directing agent. Obtained mixed oxide ceramic is a semiconductor; UV light can be utilized to excite charge carriers which in turn will migrate to the surface. Using this phenomenon, silver nanoparticles can be deposited on the electron-rich surface sites of TNO to enhance the interparticle electrical conductivity. The synthesized samples were characterized using various methods including powder X-ray diffractometry, Fourier transform infrared spectroscopy, field-emission scanning electron microscopy, elemental analysis by characteristic X-rays in a multichannel energy-dispersive mode, and diffuse reflectance spectroscopy. Finally, half-cells with the synthesized materials as working electrodes were assembled and put into galvanostatic charge/discharge tests. It was found that silver photodecoration onto electron rich surface sites leads to a 2.5-fold increase in charge/discharge capacity in 10C rate.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Alireza Rahmani, Mehdi Khodaei, Silver Photodecoration on Nanostructured Titanium Niobate as an Active Anode Material for Li-Ion Batteries, New Process in Material Engineering, 2025, 19(1), 1-17.

۱- مقدمه

با پیشرفت فناوری و افزایش نیاز به باتری‌ها، در سال ۱۹۹۱ باتری‌های لیتیوم یون به دلیل حجم پایین، سبک بودن، داشتن چگالی انرژی و عمر سیکلی بالا و عملکرد بهتر نسبت به دیگر فناوری‌های موجود در بازار توسط شرکت سونی معرفی شدند [۱-۳]. لیتیوم سبک‌ترین عنصر فلزی است و همچنین دارای منفی‌ترین پتانسیل نسبت به الکتروود استاندارد هیدروژن است، بنابراین باتری‌های لیتیوم یون چگالی انرژی بالایی دارند. از این باتری‌ها به‌طور عمده به‌عنوان منبع توان وسایل الکترونیکی قابل‌حمل به‌ویژه تلفن‌های همراه، رایانه‌های شخصی و همچنین وسایل نقلیه‌ی الکتریکی استفاده می‌شود. معمولاً مقدار انرژی به‌دست‌آمده در باتری‌ها نسبت به وزن آن‌ها (وات ساعت بر کیلوگرم) بیان می‌شود و این مقدار وابسته به پتانسیل پیل و ظرفیت باتری (آمپر ساعت بر کیلوگرم) است. مواد فعال الکتروودی، به‌ویژه مواد آند، تأثیر قابل‌توجهی بر خواص الکتروشیمیایی پیل نهایی دارند [۴].

الزامات اساسی برای مواد فعال الکتروودی در باتری‌های لیتیوم یون شامل ظرفیت بالا و برگشت‌پذیری، پایداری و انعطاف ساختاری مناسب، نفوذپذیری سریع نسبت به یون لیتیوم، عمر سیکلی طولانی، امنیت مناسب، مقرون‌به‌صرفه و دوستدار محیط‌زیست بودن است [۵، ۶]. کاتدهای تجاری مواد میزبان لیتیوم با پتانسیل‌های ردوکس مثبت و بزرگ هستند حال آنکه گرافیت، معمول‌ترین آند مورد استفاده برای باتری‌های لیتیوم یون است. گرافیت به‌عنوان اولین و پرکاربردترین آند، پتانسیل کاری اندک، عمر سیکلی طولانی و قیمت ارزان را هم‌زمان ارائه می‌کند. غنی‌ترین ترکیب تداخلی گرافیت و لیتیوم با استوکیومتری LiC_6 است که به ظرفیت ویژه ۳۷۲ میلی‌آمپر ساعت بر گرم و تراکم انرژی عملی کمتر از ایده‌آل به دست می‌دهد [۷-۸]. به‌علاوه نرخ انتقال یون لیتیوم در آندهای گرافیتی معمولاً کمتر از 10^{-6} سانتی‌متر مربع بر ثانیه است که تراکم آن با چیزی را کم می‌کند؛ نفوذ شیمیایی یون لیتیوم است که تراکم توان باتری را تعیین می‌کند [۹]. در کاربردهای

خاص مثل خودروهای برقی علاوه بر باتری لیتیوم یون از ابرخازن‌ها استفاده می‌شود تا جریان بالاتر و امکان ذخیره‌سازی ريجنراتیو انرژی مقدور شود [۱۰-۱۱].

استفاده از مواد ویژه آندی برای باتری‌های لیتیوم یون بسیار مهم است چرا که هنگام استفاده از فلز لیتیوم (نیم پیل)، رشد فلز احیاء شده به‌صورت دندردیتی صورت می‌گیرد و در شرایطی منجر به اتصال کوتاه داخلی خواهد شد. بدین ترتیب یک واکنش در رفت حرارتی روی کاتد آغاز می‌شود و باتری به علت داشتن الکتروولت آلی آتش خواهد گرفت. به‌علاوه، آند ساخته شده از فلز لیتیوم از عمر سیکلی ضعیف رنج می‌برد. تلاش‌های عمده برای بهبود آندهای ساخته‌شده از فلز لیتیوم انجام شده [۱۲] ولی این موارد هنوز کاربرد گسترده ندارد.

از دیگر مواد تداخلی که به‌عنوان جایگزین گرافیت در نظر گرفته‌شده‌اند، لیتیوم تیتانات با استوکیومتری $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ موسوم به LTO طی سال‌های اخیر از نظر تجاری موفق بوده است. علی‌رغم قیمت بالاتر تیتانیوم، ولتاژ کمتر و ظرفیت کمتر (مقادیر تنوریک ۱۷۵ میلی‌آمپر ساعت بر گرم و ۶۰۰ میلی‌آمپر ساعت بر سانتی‌متر مکعب [۱۳])، این ماده ترکیبی از خواص پایداری حرارتی فوق‌العاده [۱۴]، نرخ بالا، ظرفیت حجمی نسبتاً بالا و طور عمر سیکلی بالا را ارائه می‌دهد. ظرفیت نرخی بالا و پایداری آندهای لیتیوم تیتاناتی از مکانیزم تداخل بدون کرنش^۱ به همراه پتانسیل بالای لیتیوم‌دار شدن نشأت می‌گیرد. استحاله فازی ایجادشده به علت ورود/خروج لیتیوم تنها به تغییر حجم اندک (۰/۲ درصد) در شبکه کریستالی اسپینلوئیدی لیتیوم تیتانات منجر می‌شود و فرایند لیتیوم‌دار شدن این ماده عملاً بدون کرنش است [۱۵-۱۷]. از نظر الکتروشیمیایی این پدیده خود را به‌صورت هیستریزس ولتاژ کوچک در نمودار شارژ-دشارژ نشان می‌دهد. به‌علاوه پتانسیل تعادلی بالا (حدود ۱/۵۵ ولت نسبت به زوج ردوکس لیتیوم Li^0/Li^+) به این ماده اجازه می‌دهد که در گستره ولتاژی بالاتر از یک ولت کار کند و بدین ترتیب تا حد زیادی از تشکیل و رشد لایه فصل مشترکی روی آند جلوگیری می‌شود؛ رخداد این پدیده

به نوبه خود می تواند دخول لیتیوم را آهسته تر کرده باعث از دست رفتن لیتیوم در آندهای گرافیتی شود. اگرچه لیتیوم تیتانات مشخصاً نفوذپذیری لیتیوم یا هدایت الکتریکی بالایی ندارد و به همین علت ماده خوبی برای باتری های لیتیوم یون انرژی پایین اما توان و سیکل بالاست.

در مورد لیتیوم تیتانات از دست دادن مقدار $1/3$ ولت در مقایسه با پنجره ولتاژ کاری گرافیت باعث کاهش قابل توجه چگالی انرژی پیل نهایی می شود. در ابتدای دهه دوم قرن بیست و یک تلاش ها برای پیدا کردن جامدی به عنوان آند با ظرفیت بالاتر و ولتاژ کاری در محدوده $1/1$ تا $1/5$ ولت بر حسب زوج ردوکس لیتیوم شدت گرفت و اکسیدهای حاوی نیوبیوم مدنظر قرار گرفتند. از جمله این مواد می توان به اکسید نیوبیوم $[18-20]$ ، لیتیوم نیوبیوم اکسید $[21-22]$ ، پتاسیم نیوبیوم اکسید $[23-24]$ ، و انادیم نیوبیوم اکسید $[25]$ و تیتانیوم نیوبیوم اکسید (تیتانیوم نیوبات ها) اشاره کرد که در ادامه روی مورد اخیر تمرکز خواهیم کرد.

تیتانیوم نیوبات با استوکیومتری $TiNb_2O_7$ توسط گروه پژوهشی پروفیسور گودایناف^۲ $[26-27]$ به عنوان جایگزینی امیدوارکننده برای آندهای لیتیوم تیتانات با ظرفیت بالا پیشنهاد شد. تیتانیوم نیوبات در ساختار کریستالی مونوکلینیک خود دارای اتم های نیوبیوم و تیتانیوم به صورت بی نظم و یک فضای بینایی دو بعدی برای میزبانی از یون لیتیوم است. علاوه بر این، زوج های ردوکس Ti^{4+}/Ti^{3+} ، Nb^{5+}/Nb^{4+} و Nb^{4+}/Nb^{3+} در این ماده ظرفیت تتوریک بالای $387/6$ میلی آمپر ساعت بر گرم را به ارمغان می آورند. در عمل، تیتانیوم نیوبات ظرفیت برگشت پذیر 280 میلی آمپر ساعت بر گرم در محدوده ولتاژ $1/0$ تا $2/5$ ولت نسبت به زوج ردوکس لیتیوم به دست می دهد که تقریباً دو برابر بیشتر از لیتیوم تیتانات در محدوده ولتاژ کاری مشابه است.

اگرچه آندهای تیتانیوم نیوباتی ظرفیت تتوریک قابل توجهی دارند ولی موقعیت هایی برای افزایش ظرفیت و عملکرد برخی آن ها وجود دارد. برای مثال با افزودن جاهای خالی یا اتم های خارجی (دوپنت) به ساختار تیتانیوم نیوبات می توان هدایت یونی آن را افزایش داد $[28-33]$. به علاوه

هدایت الکتریکی تیتانیوم نیوبات را می توان با افزودن مواد هادی مثل نانوذرات فلزی همچون نقره $[34-35]$ ، کربن ها $[36-40]$ یا دیگر مواد دوبعدی $[41]$ افزایش داد. تمام این استراتژی ها برای افزایش بیش تر توانایی لیتیوم دار شدن و از دست دادن لیتیوم آندهای تیتانیوم نیوباتی در نرخ های چگالی جریان بالا بکار رفته اند.

بسیاری روش ها برای تولید نانوساختارهای تیتانیوم نیوبات به کار رفته اند $[42-43]$. برای مثال نانوساختارهای تیتانیوم نیوباتی در رهیافت سل-ژل با استفاده از الگوهای مختلفی برای هدایت ساختار نهایی به دست آمده اند. از جمله این الگوها می توان به $F127$ $[44-46]$ ، سدیم دو دسیل سولفات $[47]$ از سورفکتانت های نرم، ذرات منظم پلی استایرن $[48]$ و نانولوله های کولیمیری $DVB-co-VBC$ $[49]$ از الگوهای فدایی و $SBA-15$ $[50]$ و آلومینای آندیک $[51]$ از موارد الگوی سخت اشاره کرد.

تحقیق حاضر در ادامه ادبیات موضوع و به منظور بررسی اثر هم زمان مهندسی مورفولوژی (الگوگذاری نرم در رهیافت سل ژل) و دکوراسیون نوری نانوذرات نقره بر رفتار الکتروشیمیایی تیتانیوم نیوبات انجام شده است. مورفولوژی نانوذره ای بسیار ظریف باعث اشکال در عملکرد الکتروشیمیایی تیتانیوم نیوبات می شود $[52]$ به همین علت الگوی نرم $F127$ با جرم مولکولی 12500 دالتون برای ایجاد حفرات نسبتاً بزرگ انتخاب شد. از سوی دیگر هدایت الکتریکی بین ذره ای با دکوراسیون نانوذرات نقره بر روی مکان های غنی از الکترون روی سطح بهینه سازی شده است. نمونه های حاصل با روش های معمول مشخصه یابی مطالعه شده اند و در نهایت به صورت نیم پیل در برابر فلز لیتیوم به عنوان آند مورد آزمون الکتروشیمیایی شارژ و دشارژ گالوانوستاتیک در نرخ های مختلف قرار گرفته اند. نمونه دکور شده همچنین طی 100 سیکل در نرخ شارژ و دشارژ $1C$ مورد آزمون قرار گرفته است.

۲- تجربیات

۲-۱- مواد و روش‌ها

تمامی مواد استفاده شده از درجه سنتزی بوده‌اند و هیچ خالص‌سازی اضافی بر روی آن‌ها انجام نگرفته است. تیتانیوم بوتوکسید با استوکیومتری $Ti(C_4H_9O)_4$ و خلوص ۹۷ درصد از مرک آلمان و نیوبوم پنتا کلرید با استوکیومتری $NbCl_5$ و خلوص ۹۸ درصد از سیگما - آلد ریچ آلمان خریداری شدند. به منظور جلوگیری از هیدرولیز سریع این دو ماده خصوصاً پیش‌ماده نیوبوم باید مقادیر مشخصی از آن‌ها تحت گاز خنثی آرگون و در گلاوباکس بسته‌بندی شود و تنها در هنگام سنتز و با سریع‌ترین حالت ممکن اضافه شوند. اتانول خشک ۹۹/۸ درصد از کیمیا الکل زنجان و هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد و همچنین نیترات نقره از قطران شیمی تهیه شدند. کوپلیم F127 از سیگما - آلد ریچ ایالات متحده تهیه شده بود.

الگوهای پراش پرتوایکس پودری با استفاده از سل‌های شیشه‌ای و دستگاه Rigaku ژاپن از مدل Ultima IV با تابش CuK_{α} و در محدوده ۱۰ تا ۸۰ درجه با رزولوشن ۰/۰۲ درجه بر گام خوانده شدند. میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان مجهز به آشکارساز آنالیز عنصری EDS از نوع TESCAN (جمهوری چک) مدل MIRA 3 و پس از اسپاترینگ طلا بر روی نمونه‌های پودری استفاده شد. آنالیز تبدیل فوریه عبور فروسرخ در مد ATR و با دستگاه Bruker (ایالات متحده) مدل Equinox 55 روی نمونه‌های پودری انجام شد. طیف‌سنجی بازتاب محو با باریم سولفات به عنوان شاهد و دستگاه از نوع SCINCO (کره جنوبی) مدل S-4100 انجام شد.

۲-۲- سنتز تیتانیوم نیوبات نانومتخلخل

تیتانیوم بوتوکسید و نیوبوم پنتا کلرید با نسبت مولی ۱:۲ که قبلاً توزین شده و تحت گاز آرگون بسته شده بودند به ۲۰ میلی‌لیتر اتانول خشک در حال به هم خوردن روی مگنتیک استیرر اضافه می‌شوند. بسته به رطوبت محیط و مدت‌زمان گذشته از تولید نیوبوم پنتاکلرید توسط شرکت سازنده ممکن است لازم باشد چند قطره اسید هیدروکلریک غلیظ

به محلول اضافه شود تا انحلال به صورت کامل و بدون باقی ماندن رسوب جامد انجام پذیرد. به منظور سنتز ماده نانومتخلخل به میزان ۱۰ درصد وزنی (نسبت به اکسید نهایی) از F127 توزین و به محلول واکنش اضافه می‌گردد. سپس محلول حاصل در دمای محیط و به مدت ۱ تا ۲ هفته (بسته به فصل و دمای آزمایشگاه) خشک می‌شود. خود سازمان‌یابی بر اساس تبخیر^۳ هر قدر آرام‌تر صورت بگیرد ذرات زیروژل^۴ با کیفیت‌تری به دست می‌آید که در ادامه باید تا حد ممکن به صورت مکانیکی خرد شوند و در کوره جعبه‌ای مافل با نرخ ۵ درجه بر دقیقه تا دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس عملیات حرارتی شوند. مدت زمان کلسیناسیون در این دما ۵ ساعت است و پس از آن نمونه به مدت حداقل ۱۲ ساعت در کوره در بسته تا دمای اتاق آنیل می‌شود. سرامیک اکسیدی حاصل سپس مجدداً به صورت مکانیکی خرد شده و در دسیکاتور خشک تحت فشار کاهش‌یافته تا زمان انجام سایر مراحل نگهداری می‌شود.

۲-۳- دکوراسیون نوری نانوذرات نقره

نیمه‌هادی بودن تیتانیوم نیوبات با نوار ممنوعه در حدود ۳ الکترون‌ولت (معادل انرژی فوتون‌های الکترومغناطیس با طول‌موج کمتر از ۴۲۰ نانومتر) فرصت جالبی برای کاهش یون‌های نقره بر روی غنی‌ترین بخش‌های سطح از الکترون به شمار می‌آید. بدین منظور ۲۰۰ میلی‌گرم از تیتانیوم نیوبات نانومتخلخل کلیسنه شده و خرد شده به ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار نیترات نقره افزوده می‌شود. سوسپانسیون حاصل در یک کریستالیزور با قطر زیاد و روی مگنتیک استیرر با استفاده از یک مگنت بلند به آهستگی مخلوط می‌شود و از بالا و بدون وجود هیچ مانعی با ۶ عدد لامپ LED هر کدام به توان ۱ وات و طول‌موج ۳۶۵ نانومتر (ساخت شرکت EPILEDs تایوان) به مدت یک ساعت تحت تابش قرار می‌گیرد. پس از گذشت زمان کافی (۳۰ دقیقه تا یک ساعت) سوسپانسیون از رنگ سفید به خاکستری تغییر رنگ می‌دهد. ذرات دکور شده سپس به لوله فالکن منتقل و در ۳۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ می‌شوند. به منظور حذف گونه‌های کاهش نیافته نقره و

۰/۸ تا ۳ ولت (نسبت به زوج ردوکس لیتیوم Li^0/Li^+) قرار داد. دستگاه باتری-تستر استفاده شده در این تحقیق از شرکت NEWARE (چین) و مدل ۴۰۰۰ بود.



شمای (۱): اجزاء و ابعاد نیم - پیل لیتیوم از نوع ۲۰۳۲.

۳- نتایج و بحث

الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های پودری حاصل (تیتانیوم نیوبات شاهد، نمونه نانوساختار و نمونه دکور شده با نقره) در شکل (۱) نشان داده شده‌اند. تمامی الگوهای پراش با استفاده از کارت استاندارد مربوط به فاز منوکلینیک TiNb_2O_7 (شماره ۱۳۷۴-۷۷ در دیتابیس JCPDS) با گروه فضایی $C2/m$ قابل اندیس گذاری هستند. در مورد نمونه دکور شده با نانوذرات نقره هیچ یک از پیک‌های مشخصه فلز نقره که در شکل با نماد "ن" نشان داده شده‌اند در الگوی پراش مشاهده نمی‌شود. این پدیده به محدودیت روش پراش سنجی پرتو ایکس پودری در تشخیص مقادیر کم ناخالصی فازی خصوصاً هنگامی که فاز زمینه بلور پیچیده‌ای با پیک‌های شدید و پر تعداد باشد برمی‌گردد.

ساختار کریستالی منوکلینیک تیتانیوم نیوبات با استوکیومتری TiNb_2O_7 از نوع برشی وزلی رات^۵ است. در این ساختار، تیتانیوم و نیوبوم به صورت تصادفی پخش شده‌اند؛ ولی نسبت مولی استوکیومتری در کل ساختار برقرار است. هر کدام از عناصر مذکور به وسیله شش اتم اکسیژن کوردینه می‌شوند که در نهایت به یک جزء (موتیف) هشت وجهی می‌انجامد. هشت وجهی‌های مذکور به نوبه خود با اشتراک گذاری لبه و گوشه نظم می‌یابند و کریستال در دامنه بلند تشکیل می‌شود. در این ساختار حفره‌های کریستالی به عنوان میزبان برگشت پذیر یون‌های لیتیوم عمل می‌کنند و زوج‌های ردوکس عناصر واسطه

اجتناب از جدایش نانوذرات احیاء شده بر روی سرامیک اکسیدی، یک بار شستشو با آب مقطر دیونیزه کفایت می‌کند. پودر خاکستری رنگ به دست آمده سپس در شرایط محیط و سپس در دیسکاتور با فشار کاهش یافته خشک می‌شود و تا استفاده بعدی در همین شرایط نگهداری می‌گردد.

۲-۴- ساخت نیم پیل سکه‌ای و مشخصه یابی گالوانواستاتیک

نمونه‌های سنتز شده در این مرحله از تحقیق به صورت نیم پیل‌های سکه‌ای ۲۰۳۲ درمی‌آیند. شماتیک این نیم پیل‌ها در شمای (۱) نشان داده شده است. پودر نهایی حاصل از مراحل قبل دوباره تا حد امکان با استفاده از هاون سائیده می‌شود و به صورت دوغاب با پلی وینیلیدین فلوراید (۹۹/۵ درصد از شرکت MTI چین) به عنوان بایندر و استیلن بلک (super-P شرکت MTI) به عنوان افزودنی رسانا با نسبت ۸۰:۱۰:۱۰ در حلال N-متیل پیرولیدون NMP درمی‌آید. لرزش مکانیکی شدید به مدت ۳۰ دقیقه برای اطمینان از همگن شدن دوغاب قبل از لایه نشانی لازم است. از تکنیک doctor blade برای لایه نشانی دوغاب بر روی فویل مس گرید باتری (MTI) قرار گرفته بر روی میز خلأ استفاده می‌شود. برای رسیدن به چگالی سطحی ۱/۵ تا ۲ میلی گرم بر سانتی متر مربع لازم است ابزار doctor blade روی حدود ۲۰ میکرون تنظیم شود. پس از خشک شدن اولیه لایه‌ها با استفاده از نورد گرم متراکم می‌شوند و خشک شدن نهایی در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس و به مدت ۱۰ ساعت در آون خلأ صورت می‌گیرد. پس از پانچ کردن، لایه‌های خشک به دست آمده به گلاو باکس آرگون خشک منتقل می‌شوند و با دیگر اجزاء نیم پیل مونتاژ می‌گردند (کریمپینگ). این اجزاء شامل چیپس فلز لیتیوم (خلوص ۹۹/۹ درصد شرکت MTI)، غشاء پلی پروپیلن به عنوان جداکننده و الکترولیت لیتیوم هگزاfluorophosphate LiPF_6 به غلظت ۱ مولار حل شده در مخلوط حلال کربنات از شرکت MTI هستند. پس از گذشت چند روز از مونتاژ پیل می‌توان آن را تحت آزمون ظرفیت سنجی گالوانواستاتیک در محدوده ولتاژ

تیتانیوم و نیوبیوم باعث می‌شوند هنگام ورود و خروج یون‌های لیتیوم، خنثی بودن بار الکتریکی کریستال حفظ شود. در این شرایط و با دارا بودن سه زوج ردوکس توسط دو یون فلزی، امکان میزبانی از تعداد بیشتری یون لیتیوم نسبت به تعداد کلی یون‌های فلزی هم وجود دارد (موسوم به فرا - لیتیوم دار شدن^۶). حفرات کریستالی مذکور در دو جهت کریستالی ۱۰۰ و ۰۱۰ به هم مربوط می‌شوند و تنها راه ارتباطی بین این دو کانال جهت ۰۰۱ در کریستال است [۵۳].

بیشترین شدت بین پیک‌های پراش پرتوایکس ماده تیتانیوم نیوبات منوکلینیک مربوط به بازتاب صفحه (۳۰۰) و البته به علت داشتن فاصله بین صفحات مشابه بازتاب (۱۱۱) غیرقابل افتراق است. در هر سه نمونه مورد مطالعه مطابق شکل ۱ بیشترین شدت مربوط به همین بازتاب به معنای رشد ترجیحی در راستای جهت ۰۰۱ کریستال است و نشانگر موفق بودن روش سنتز در تولید ماده آندی باکیفیت است. همچنین پیک دوقلویی در حدود زاویه پراش ۴۴ درجه مشاهده می‌شود که در سمت زاویه کوچک‌تر مربوط به بازتاب (۰۰۵) و در سمت با زاویه بزرگ‌تر مربوط به بازتاب (۱۰۰۳-) است. گروه تحقیقاتی شرکت توشیبا در ثبت اختراع مربوط [۵۳] اشاره کرده‌اند که بهتر است شدت پیک با زاویه بزرگ‌تر از این دو کمتر از دیگری باشد که مجدداً نشانگر رشد ترجیحی و در راستای بهبود نفوذپذیری یون لیتیوم در ساختار کریستالی است. این شرط برای نمونه تیتانیوم نیوبات شاهد برقرار است ولی هنگام الگوگذاری با استفاده از F127 برای تولید سرامیک نانومتخلخل و سپس دکوراسیون نوری با نانوذرات نقره این نوع رشد ترجیحی اتفاق نمی‌افتد و شدت پیک دوقلوی مذکور برابر می‌شود. البته لازم به ذکر است که پس از دکوراسیون نوری با نانوذرات نقره این نسبت ثابت می‌ماند؛ که به معنای سالم ماندن کامل ساختار کریستالی سرامیک موردنظر در مقیاس بالک پس از عملیات دکوراسیون نوری است. طی مطالعات گروه تحقیقاتی ما مشخص شده که در شرایطی ممکن است

این پیک دو قلو حتی علی‌رغم رزولوشن بالای دستگاه پراش سنجی به صورت یک پیک پهن دیده شوند ولی در مورد نمونه‌های حاضر این پدیده دیده نمی‌شود و پیک‌های دوقلو به خوبی از یکدیگر تشخیص داده می‌شوند.

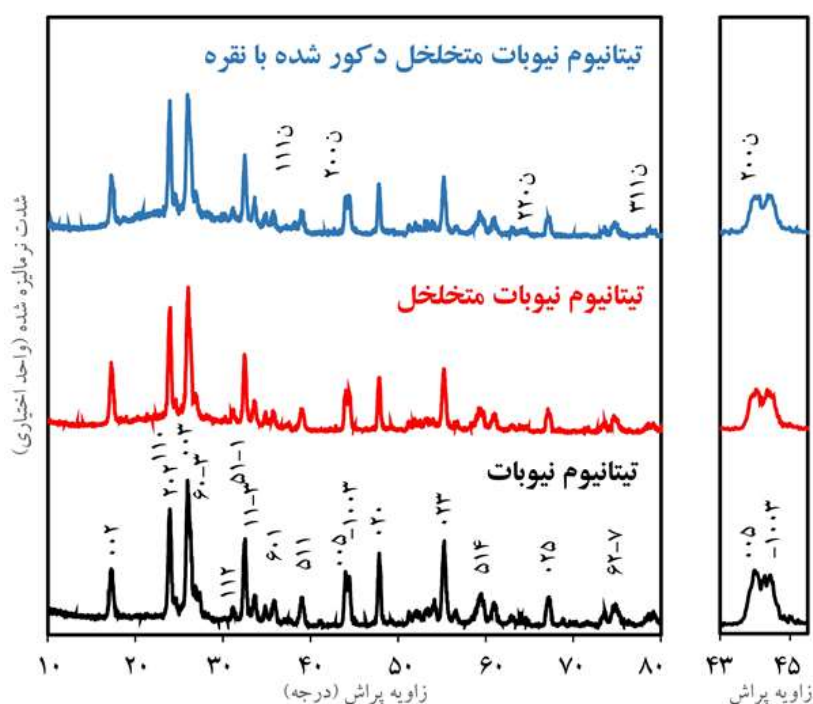
خلاصه‌ای از نتایج مشخصه‌یابی نمونه‌های مورد مطالعه از جمله پارامترهایی مثل اندازه کریستالیت، کرنش کریستالی، جدایش میانگین بین کریستالی و چگالی نابجایی‌ها که همگی از پهن‌شدگی پیک اصلی مربوط به فاز منوکلینیک در پراش سنجی پرتوایکس پودری محاسبه شده‌اند در جدول (۱) مشاهده می‌شوند. همچنین در این جدول برای مقایسه مقادیر نوار ممنوعه انرژی و ظرفیت و بازده کولومبی نمونه‌ها ارائه شده است. نحوه دستیابی به این پارامترها در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت. لازم است توجه شود که پارامترهای کریستالی مهم مثل اندازه کریستالیت و کرنش کریستالی برای همه نمونه‌های مورد مطالعه در یک حدود قرار دارد؛ بدین ترتیب تغییرات فرآیندی پیش از کلسیناسیون مثل استفاده از الگوی نرم F127 و همچنین تغییرات پس از کلسیناسیون مثل دکوراسیون نوری با نانوذرات نقره تأثیر بسزایی در این پارامترهای مهم در زمینه عملکرد الکتروشیمیایی سرامیک نهایی ندارند. اندازه کریستالیت حدود ۱۵ نانومتری به دست آمده برای نمونه‌های مورد مطالعه برای کاهش طول مسیر انتقال الکترون و همچنین نفوذ یون لیتیوم، ایجاد فصل مشترک مؤثر و مطلوب بین جامد سرامیکی و الکترولیت در پیل الکتروشیمیایی و همچنین کم کردن اثر تغییرات حجمی مربوط به فرآیندهای لیتیوم دار شدن و خروج لیتیوم از ساختار کریستالی جالب توجه است و در سایر مطالعات گروه تحقیقاتی ما به عنوان مقدار بهینه به دست آمده است [۴۶]. در ابعاد کوچک‌تر، پدیده‌های فصل مشترکی به صورت ایجاد فصل مشترک جامد - الکترولیت نامطلوب و همچنین جدا شدن ذرات فعال از الکترودی سیکل‌های شارژ و دشارژ اثر منفی خود را نشان می‌دهند.

جدول (۱): خلاصه‌ای از نتایج مشخصه یابی فیزیکی، نوری و الکتروشیمیایی نمونه‌های تحت مطالعه.

نمونه	نوار ممنوعه انرژی (eV)	اندازه کریستالیت (nm)	کرنش ($\times 10^3$)	جدایش میانگین بین کریستالی (nm)	چگالی نایجایی‌ها ($\times 10^3$)	ظرفیت در نرخ 1C (mAhg^{-1})	بازده کولومبی اولیه (%)
تیتانیوم نیوبات شاهد	۲/۹۹	۱۵	۱۰/۰۵	۰/۴۲۷	۴/۳۶	۹۰	۹۹/۸
تیتانیوم نیوبات متخلخل	۳/۰۷	۱۵	۱۰/۰۴	۰/۴۲۷	۴/۳۶	۱۵۵	۹۹/۲
تیتانیوم نیوبات متخلخل دکور شده با نقره	۳/۰۹	۱۴	۱۰/۶۶	۰/۴۲۶	۴/۹۲	۱۹۹	۹۹/۷

نوار ممنوعه انرژی از برون‌یابی نمودار تائوک با فرض نوار ممنوعه مستقیم به وسیله رگرسیون خطی به دست آمده.

اندازه کریستالیت با رابطه شرر $D = \frac{k\lambda}{L \cos \theta}$ ، کرنش با رابطه $\varepsilon = \frac{L}{4 \tan \theta}$ ، جدایش میانگین بین کریستالی با رابطه $R = \frac{5\lambda}{8 \sin \theta}$ ، چگالی نایجایی‌ها با رابطه $\delta = \frac{1}{D^2}$ به دست آمده‌اند. در این روابط k ثابت شرر (برابر ۰/۹)



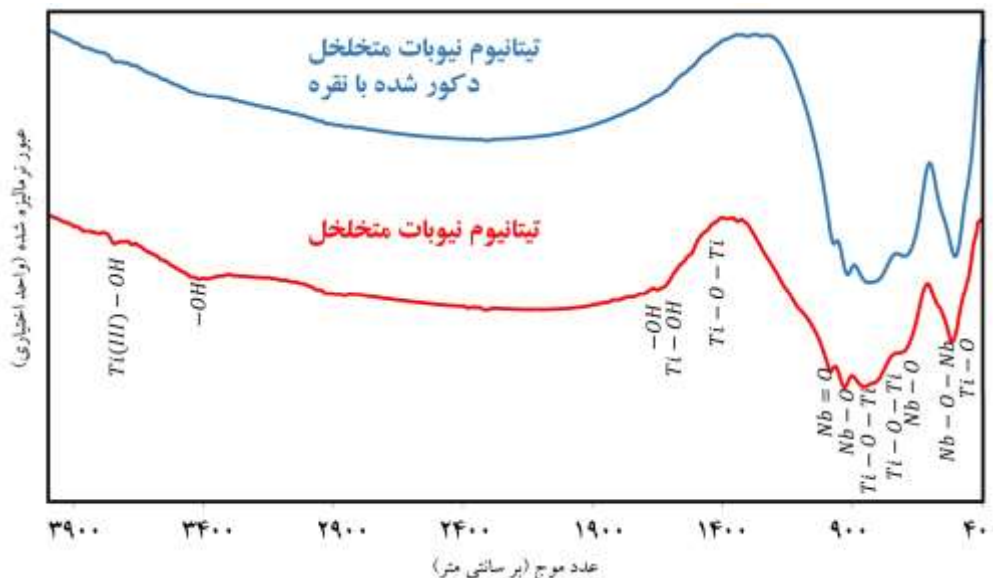
شکل (۱): الگوهای پراش پودری برای نمونه‌های تیتانیوم نیوبات شاهد، تیتانیوم نیوبات متخلخل و تیتانیوم نیوبات متخلخل دکور شده با نقره، تیتانیوم نیوبات بر اساس کارت استاندارد شماره ۱۳۷۴-۷۷ اندیس گذاری شده است. پیک‌های مربوط به نقره فلزی (غایب) با نماد "ن" نشان داده شده‌اند.

روش پراش سنجی اشعه ایکس پودری حساسیت مناسبی نسبت به باقی‌مانده‌های آلی ندارد. به منظور اثبات قطعی حذف شدن گونه‌های آلی مورد استفاده در سنتز از نمونه‌های نهایی (پس از کلسیناسیون) طیف‌های تبدیل فوریه عبور فروسرخ در مد بازتاب کلی تضعیف شده تهیه شده‌اند. طیف‌های مربوط در شکل (۲) مشاهده می‌شوند. با شروع از اعداد موج بزرگ (فرکانس بالا) پیک‌های مشاهده شده به ترکیبات آلی برمی‌گردند. هیچ ترکیب آلی حاوی کربن در این نواحی دیده نمی‌شود. خمش و کشش پیوند بین اکسیژن و هیدروژن به ترتیب در ۳۴۳۸ بر سانتی‌متر و

۱۶۴۰ بر سانتی‌متر به صورت جزئی دیده می‌شوند که می‌تواند به جذب سطحی رطوبت از محیط پس از کلسیناسیون ربط داده شود. در ۱۴۱۶ بر سانتی‌متر نوار کششی پیوند بین تیتانیوم-اکسیژن-تیتانیوم مشاهده می‌شود که شدت آن بسیار پایین است. اشاره شد که در ساختار برشی وزلی-رات یون‌های تیتانیوم و نیویوم به صورت تصادفی در موتیف‌های هشت وجهی مشابه ReO_2 بین آنیون‌های اکسیژن پخش می‌شوند. در چنین وضعیتی تناوب ایده‌آل وجود ندارد و چنین پیوندی اگرچه با احتمال کم، ولی ممکن است. پیک‌های شدید سمت فرکانس پایین به

کیفیت می‌باشند. در مورد نمونه تیتانیوم نیوبات نانومتخلخل دکور شده با نانوذرات نقره اما هیچ پیک قابل توجه اضافی مربوط به افزوده شدن این ذرات ثانویه دیده نشد.

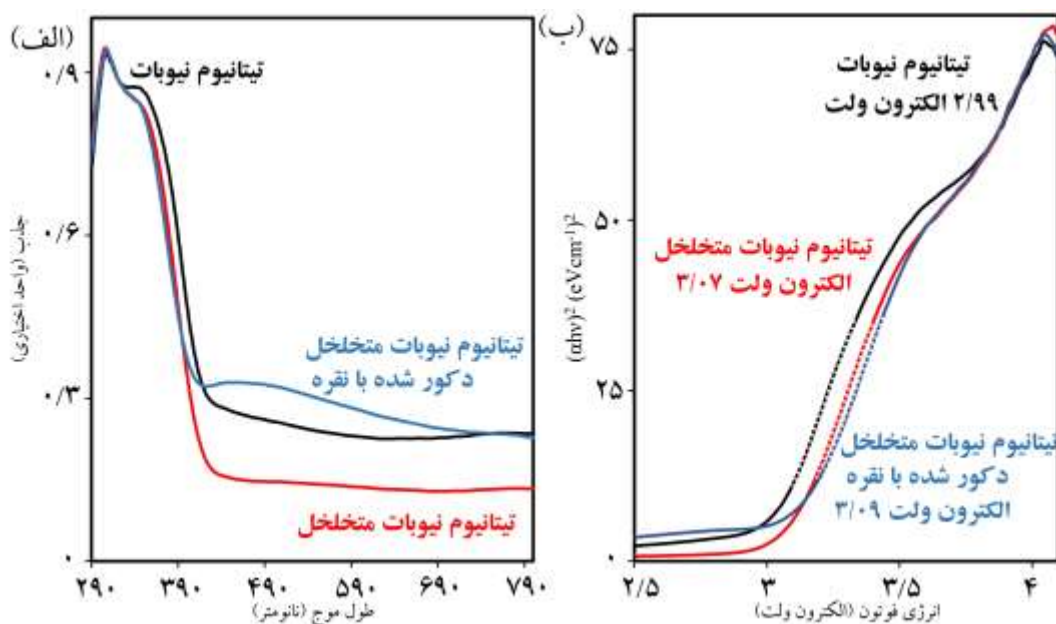
کشش پیوند دو گانه نیوبوم=اکسیژن در ۹۵۰ بر سانتی متر و کشش پیوند نیوبوم-اکسیژن در ۹۲۴ بر سانتی متر و کشش پیوند تیتانیوم-اکسیژن در ۵۲۰ بر سانتی متر مربوط هستند که همگی مؤید موفق بودن روش سنتز در تولید سرامیک با



شکل (۲): طیف‌های تبدیل فوریه عبور فروسرخ برای نمونه‌های تیتانیوم نیوبات متخلخل و تیتانیوم نیوبات متخلخل دکور شده با نقره.

دقت کافی برخوردار نیست و به همین دلیل از روش‌های دیگری مثل روش تائوک استفاده می‌شود. یان تائوک^۸ با مقایسه طیف جذب ژرمانیوم آمورف و مقایسه آن با انتقالات غیرمستقیم در ژرمانیوم کریستالی پیشنهاد کرد که با استفاده از برون‌یابی طیف‌های جذب می‌توان نوار ممنوعه نوری چنین نیمه‌هادی‌هایی را اندازه‌گیری کرد [۵۴، ۵۵]. بدین منظور از طیف جذب نمونه استفاده می‌شود. محور افقی به انرژی فوتون تبدیل می‌شود و سپس محور عمودی با کمیت $(ahv)^{1/2}$ رسم می‌گردد که در آن α ضریب جذب ماده است. در روش اصلاح شده تائوک اما توان کسر فوق به صورت $1/2$ در نظر گرفته می‌شود که کمیت Γ به طبیعت انتقال الکترونی مربوط است. در مورد انتقالات مستقیم و مجاز مقدار این کمیت برابر $0/5$ در نظر گرفته می‌شود [۵۶].

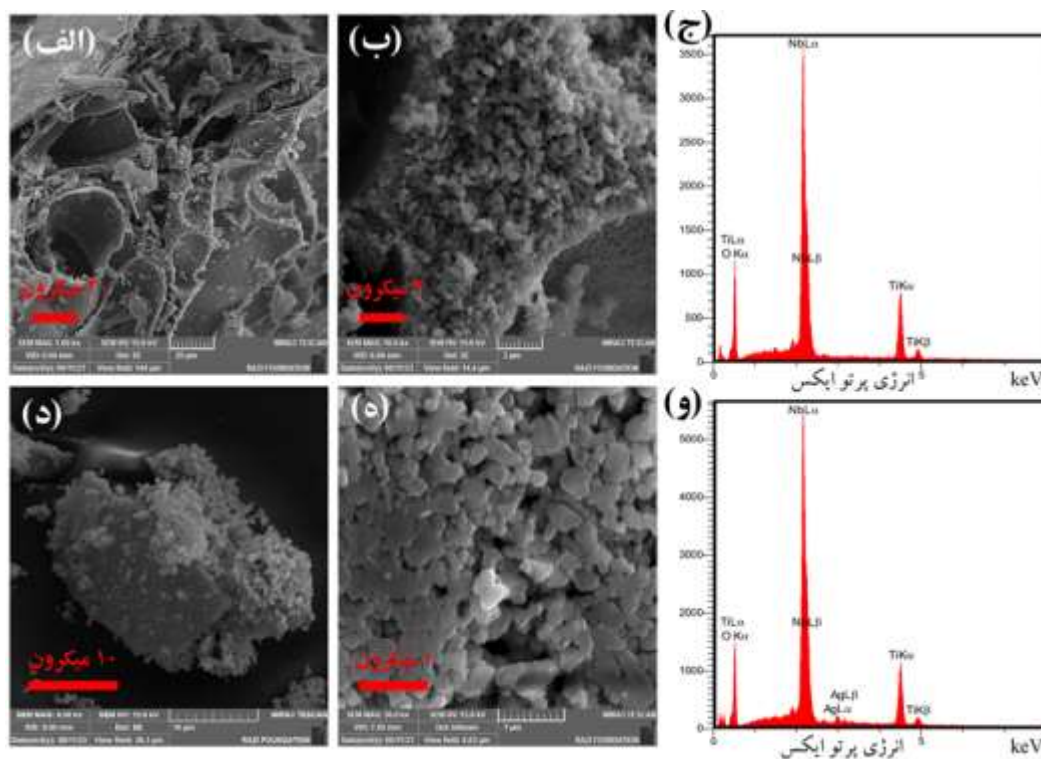
پهنای نوار ممنوعه نیمه‌هادی‌ها به صورت کمی با بررسی خواص جذب نور آن‌ها قابل اندازه‌گیری است. بدین منظور از روش طیف‌سنجی بازتاب محو^۷ و باریم سولفات به عنوان شاهد (بازتاب‌دهنده ایدئال) استفاده می‌شود. طیف‌های خوانده شده برای نمونه‌های مورد مطالعه در شکل (۳) نشان داده شده‌اند. رفتار نیمه‌هادی دارای نوار ممنوعه مشخص به خوبی برای هر سه نمونه قابل مشاهده است به نحوی که در طول موج‌های بلند ناحیه مرئی جذب قابل توجهی اندازه‌گیری نشده؛ ولی با رسیدن به انرژی نوار ممنوعه از حدود طول موج ۴۱۰ نانومتر به صورت ناگهانی جذب بالا می‌رود و یک لبه مشخص را ایجاد می‌کند؛ امتداد دادن این لبه و برون‌یابی به سمت محور طول موج می‌تواند عدد پهنای نوار ممنوعه را به دست بدهد؛ ولی استفاده از این روش از



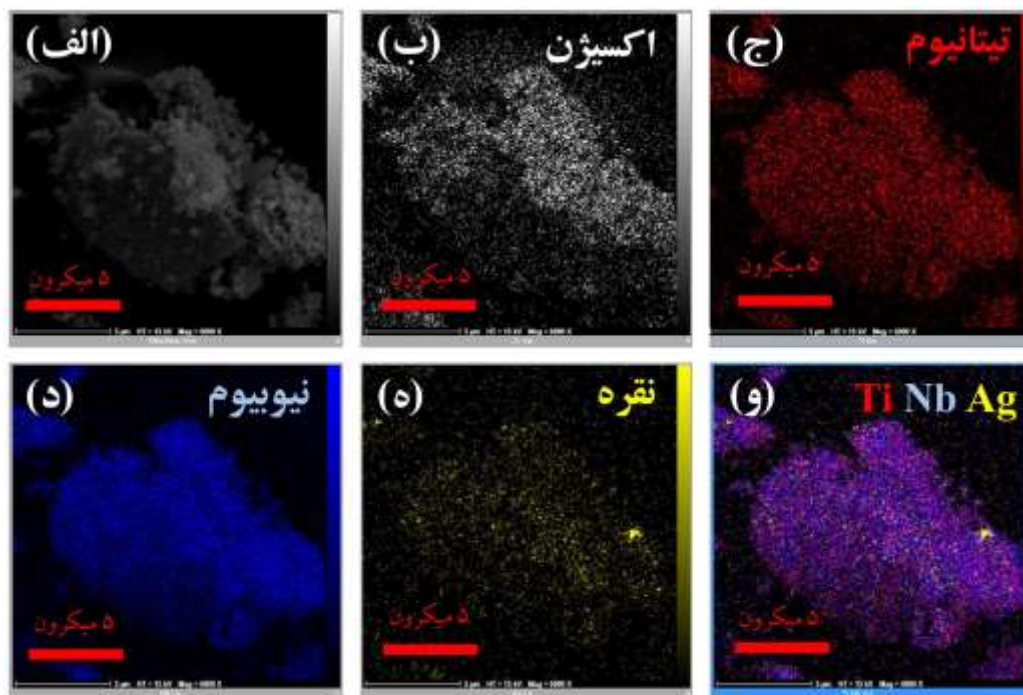
شکل (۳): (الف) طیف‌های بازتاب محو و (ب) تابع تانوک مربوط برای نمونه‌های تیتانیوم نیوبات شاهد، تیتانیوم نیوبات متخلخل و تیتانیوم نیوبات متخلخل دکور شده با نقره.

نقشه‌های توزیع عناصر بر اساس سیگنال اشعه ایکس مشخصه و به صورت چندکاناله اندازه‌گیری شده‌اند و در شکل (۵) مشاهده می‌شوند. توزیع عناصر اکسیژن، تیتانیوم و نیوبوم در نمونه کاملاً یکنواخت است و این مشاهده مؤید خلوص فازی و تأکیدی بر نتیجه پراش سنجی پرتوایکس پودری است. در مورد نقره دکور شده اما شرایط متفاوت است. علی‌رغم میزان اندک حضور نقره، توزیع آن اصلاً یکنواخت نیست و با توجه به مکانیزم دوگانه روش دکوراسیون نوری روی نیمه‌هادی می‌توان نانوذرات پراکنده را به احیای نوری خود به خودی و ذره درشت‌تر را به احیای فتوکاتالیستی روی مرکز سطحی تجمع الکترون نسبت داد. اهمیت افزایش هدایت الکتریکی سطحی ماده در کاربردهای الکتروشیمیایی از کوچک بودن مراکز تجمع بار روی سطح آن نسبت به کل سطح در تماس با الکترولیت، دیگر ذرات و جمع‌کننده جریان مشخص است.

روش میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدان جهت مطالعه مورفولوژی نمونه‌های مورد مطالعه استفاده شده است. نتایج حاصل در شکل (۴) ارائه شده‌اند. مشاهده می‌شود که استفاده از الگوی نرم F127 در سنتز سل-ژل باعث تغییر قابل توجه در مورفولوژی سرامیک نهایی شده و ساختار نمونه مذکور به صورت نانومتخلخل و تشکیل شده از کریستالیت‌های بسیار ریز است. از سوی دیگر با دکوراسیون نوری نانوذرات نقره مورفولوژی در ابعاد مورد مطالعه تغییر قابل ملاحظه‌ای نشان نمی‌دهد. این مشاهده به کوچک بودن نانوذرات نقره دکور شده با این روش نسبت به حد تشخیص روش برمی‌گردد. طیف‌های آنالیز عنصری ارائه شده در شکل (۴) به خوبی ترکیب شیمیایی سرامیک تیتانیوم نیوبات و همچنین اضافه شدن پیک‌های مربوط به نقره پس از دکوراسیون را نشان می‌دهند.



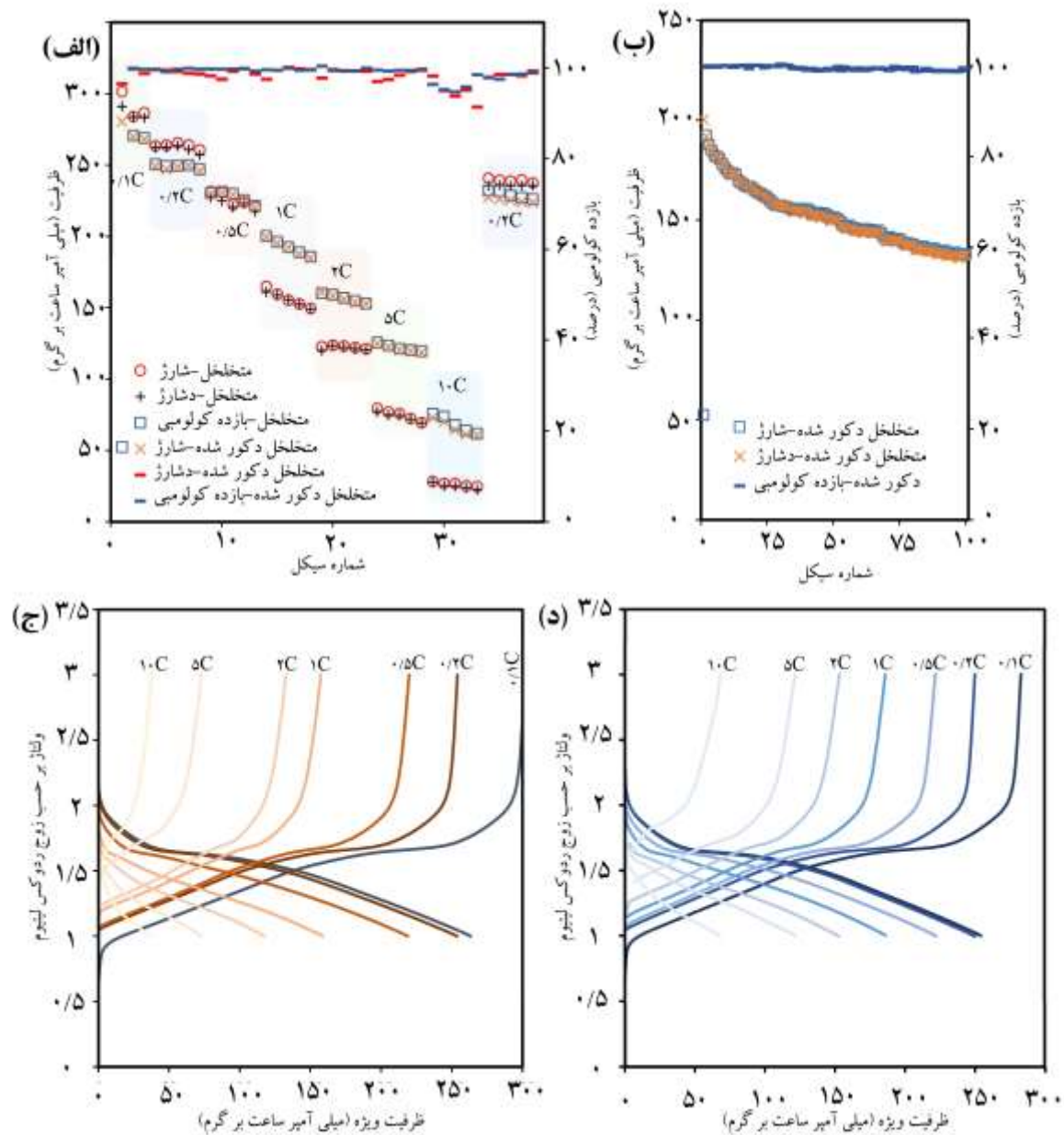
شکل (۴): میکروگراف‌های الکترونی روبشی نشر میدان به همراه طیف‌های پخش انرژی اشعه ایکس برای نمونه‌های تیتانیوم نیوبات متخلخل (الف-ج) و تیتانیوم نیوبات متخلخل دکور شده با نقره (د-و).



شکل (۵): میکروگراف الکترونی روبشی نشر میدان در مد الکترون بازگشتی (الف) و نقشه‌های توزیع عناصر سازنده به همراه نقشه ترکیبی سه عنصر اصلی تیتانیوم، نیوبوم و نقره (و) برای نمونه تیتانیوم نیوبات متخلخل دکور شده با نقره.

برای آزمون الکتروشیمیایی نیم پیل های ساخته شده با نمونه های مورد مطالعه و فلز لیتیوم به عنوان آند از ظرفیت تثوریک $387/6$ میلی آمپر ساعت بر گرم به منظور محاسبه نرخ C (جریانی که در آن طی یک ساعت باتری شارژ یا دشارژ می شود) استفاده شده است. آزمون شارژ و دشارژ گالوانو استاتیک نیم پیل های سکه ای در دمای اتاق انجام شده و نتایج حاصل در شکل (۶) قابل مشاهده اند. بخش "الف" شکل (۶) نتایج به دست آمده در نرخ های مختلف شارژ و دشارژ و بخش "ب" نتایج آزمون سیکلی نمونه بهینه نانومتخلخل دکور شده با نانوذرات نقره را نشان می دهد. در بررسی نتایج ظرفیت در نرخ های مختلف (آزمون نرخ) مشخص است که نمونه متخلخل (بدون نقره) در نرخ های کند ظرفیت بالاتری دارد. در چنین نرخ هایی ظرفیت وابستگی زیادی به هدایت الکتریکی ندارد چرا که فرصت لازم برای انجام فرآیندهای انتقال الکترون و ردوکس یون های سازنده به ماده داده می شود. پس نمونه ای که مقدار بیشتری ماده فعال میزبان یون لیتیوم دارد ظرفیت ویژه بالاتری به دست خواهد داد و این کاملاً مورد انتظار است. از سوی دیگر با افزایش نرخ شارژ و دشارژ اختلاف بین نمونه متخلخل و نمونه متخلخل دکور شده

با ذرات نقره آشکار می شود. در نرخ های بالا (شارژ و دشارژ سریع)، هدایت الکترونی نقش مهمی در تعیین سرعت فرآیندهای شارژ و دشارژ ایفا می کند و بدون هدایت کافی، ظرفیت مطلوب نخواهد بود. از سوی دیگر باتری قابل استفاده باید بتواند در تعداد سیکل قابل توجهی ظرفیت مطلوب را حفظ نماید. نمونه بهینه نانومتخلخل دکور شده با نانوذرات نقره جهت مطالعه این ویژگی تحت نرخ شارژ و دشارژ ۱C (مدت زمان ۱ ساعت برای شارژ و برای دشارژ) و ۱۰۰ سیکل پشت سر هم مورد آزمون قرار گرفته است. مقایسه ظرفیت در سیکل صدم و سیکل دوم حفظ ۶۹ درصدی ظرفیت را نشان می دهد. لازم به ذکر است که ظرفیت سیکل اول برای نیم پیل قابل اعتماد نیست چرا که نیم پیل ساخته شده با کاتد خالی از لیتیوم و آند فلز لیتیوم از ابتدا در وضعیت شارژ قرار دارد و صرفاً از سیکل دوم ظرفیت ها قابل اعتماد هستند (در پیل کامل است که تیتانیوم نیوبات به عنوان آند عمل می کند نه نیم پیل). بخش های "ج" و "د" شکل (۶) منحنی های شارژ و دشارژ را به ترتیب برای نمونه متخلخل و نمونه متخلخل دکور شده با نقره ارائه می کنند.



شکل (۶): نتایج آزمون ظرفیت سنجی گالوانواستاتیک نیم پیل سکه‌ای در دمای اتاق در الف) نرخ‌های مختلف برای سه نمونه تیتانیوم نیوبات شاهد، تیتانیوم نیوبات متخلخل و تیتانیوم نیوبات متخلخل دکور شده با نقره و ب) در طی ۱۰۰ سیکل شارژ و دشارژ در نرخ ۱C برای نمونه تیتانیوم نیوبات نانومتخلخل دکور شده با نانوذرات نقره، ج) منحنی‌های شارژ و دشارژ برای نمونه تیتانیوم نیوبات متخلخل در نرخ‌های مختلف C و د) منحنی‌های شارژ و دشارژ برای نمونه تیتانیوم نیوبات متخلخل دکور شده با نقره در نرخ‌های مختلف C.

نرخ‌های بالا دارند. لازم به توجه است که میزان نقره استفاده شده در گزارش‌های قبلی و نحوه دکوراسیون آن‌ها با گزارش حاضر متفاوت بوده و تفاوت مشاهده شده در عدد مطلق ظرفیت بدین ترتیب قابل توجیه است.

جدول (۲): مقایسه نتایج ظرفیت برخی تیتانیوم نیوبات‌های ساخته شده در ادبیات موضوع و مطالعه حاضر.

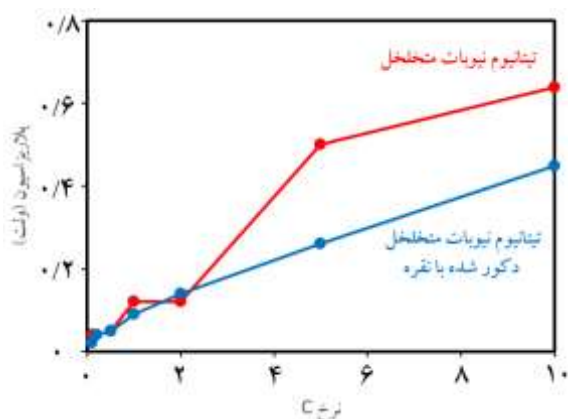
مرجع	روش	رفتار نرخ		ترکیب
		C	ظرفیت*	
[۳۷]	سولوترمال	۰/۲ ۱	۲۵۰ ۱۹۷	خالص TiNb_2O_7
[۶۰]	مکانوشیمیایی	۰/۵ ۱	۲۵۵ ۲۴۰	خالص TiNb_2O_7
[۶۱]	مکانوشیمیایی	۰/۲ ۱	۲۵۰ ۲۳۰	دوپ شده $\text{Tb:TiNb}_2\text{O}_7$
[۳۱]	سولوترمال	۰/۵ ۱	۳۲۰ ۲۹۵	دوپ شده $\text{V:TiNb}_2\text{O}_7$
[۳۵]	سولوترمال	۱ ۱۰	۲۹۰ ۲۰۰	دکور شده $\text{Ag/TiNb}_2\text{O}_7$
[۳۴]	سولوترمال	۰/۱ ۱	۳۰۰ ۲۴۰	دکور شده $\text{Ag/TiNb}_2\text{O}_7$
[۴۶]	سل-ژل	۰/۱ ۱	۲۶۰ ۹۰	خالص TiNb_2O_7
مطالعه حاضر	سل-ژل	۰/۱ ۱	۲۸۰ ۱۵۰	خالص TiNb_2O_7
	دکوراسیون نوری	۰/۱ ۱	۲۷۰ ۱۸۰	دکور شده $\text{Ag/TiNb}_2\text{O}_7$

* با واحد میلی آمپر ساعت بر گرم ماده فعال

۴- نتیجه گیری

استوکیومتری TiNb_2O_7 به عنوان غنی ترین ترکیب خالص از تیتانیوم در دیاگرام فازی اکسید تیتانیوم-اکسید نیوبیوم است و به عنوان یک آند جایگزین برای نسل اول گرافیت و نسل دوم لیتیوم تیتانات مدنظر قرار گرفته است. افزایش هدایت الکتریکی و یونی این ماده برای گسترش کاربرد عملی آن ضرورت دارد. در پژوهش حاضر، ایجاد تخلخل به ابعاد مناسب با استفاده از الگوی نرم F127 و همچنین دکوراسیون نوری نانوذرات نقره بر روی مراکز سطحی تجمع الکترون بر خواص و همچنین رفتار برخی و سیکلی تیتانیوم نیوبات نشان داده شد. خلوص فازي بالا به همراه رشد ترجیحی در راستای کانال نفوذ سریع یون لیتیوم و اندازه کریستالیت حدود ۱۵ نانومتر بدون وجود

منحنی‌های شارژ و دشارژ تیتانیوم نیوبات (بخش‌های "ج" و "د" شکل (۶)) به سه بخش تقسیم می‌شوند؛ ولتاژ مدار باز ۳/۰ ولت به سرعت با شروع دشارژ تا حدود ۲ ولت کاهش می‌یابد. سپس منحنی دشارژ طی یک شیب از ۱/۲ ولت تا ۱/۶ ولت و سپس یک بخش صاف ۱۰ کوتاه در ۱/۶ ولت و در ادامه یک شیب از ۱/۶ ولت تا ۱/۰ ولت کاهش می‌یابد. مورد جالب توجه دیگر قابل مشاهده در مورد نمودارهای شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک، تفاوت بین بخش صاف شاخه‌های شارژ و دشارژ در نرخ‌های مختلف است که برای هر دو نمونه مورد مطالعه با افزایش نرخ زیاد می‌شود. این کمیت در واقع پلاریزاسیون الکتروود است و افزایش آن باعث کاهش ظرفیت و جلوگیری از انجام واکنش‌های دخول و خروج لیتیوم توسط الکتروود می‌شود. در نرخ‌های پایین (تا ۲C) تفاوت چندانی بین نمونه متخلخل و نمونه متخلخل دکور شده با نقره مشاهده نمی‌شود اما با افزایش نرخ شارژ و دشارژ این تفاوت معنی دار و به صورت کاهش پلاریزاسیون الکتروود در صورت دکور شدن با نقره مشاهده می‌شود (شکل (۷)).



شکل (۷): میزان پلاریزاسیون در نرخ‌های مختلف C

در جدول (۲) خلاصه‌ای از نتیجه به دست آمده در این تحقیق در مقایسه با برخی گزارش‌های انتخابی در ادبیات موضوع را ارائه می‌کند. مشاهده می‌شود که مهندسی مورفولوژی و ایجاد تخلخل به نوبه خود باعث بهبود ظرفیت برخی تیتانیوم نیوبات شده است. همچنین دوپینگ و دکوراسیون با نقره اثر مثبت در افزایش ظرفیت خصوصاً در

[2] K. Jeong, J. M. Kim, S. Kim & G. Y. Jung, "Carbon-Nanotube-Cored Cobalt Porphyrin as a 1D Nanohybrid Strategy for High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes", *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 24, p. 1806937, 2019.

[3] J. R. Miller, "Valuing reversible energy storage", *Science*, vol. 335, no. 6074, pp. 1312-1313, 2012.

[4] M. Li, J. Lu, Z. Chen & K. Amine, "30 years of lithium-ion batteries", *Advanced Materials*, vol. 30, no. 33, p. 1800561, 2018.

[5] Y. G. Guo, J. S. Hu & L. J. Wan, "Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices", *Advanced Materials*, vol. 20, no. 15, pp. 2878-2887, 2008.

[6] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi & X. Zhang, "Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries", *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 8, pp. 2682-2699, 2011.

[7] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu & J. Xue, "Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials", *Science*, vol. 270, no. 5236, pp. 590-593, 1995.

[8] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki & M. Endo, "A mechanism of lithium storage in disordered carbons", *Science*, vol. 264, no. 5158, pp. 556-558, 1994.

[9] K. Persson, V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, Y. Hinuma, Y. S. Meng, A. Van Der Ven & V. Srinivasan, "Lithium diffusion in graphitic carbon," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 1, no. 8, pp. 1176-1180, 2010.

[۱۰] س. ع. حسینی مرادی، ن. قبادی و م. امیرزاده، "ساخت الکترودهای ابرخازنی نیکل منگنز اکسید (NiMnO₃) نانوصفحه‌ای با استفاده از روش سنتز هیدروترمال،" *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۲، شماره ۱۷، ص ۲۵-۳۳، ۱۴۰۲.

[11] M. Azadfalsh, A. Sedghi, A. Mehdikhani & H. Hosseini, "Enhancing Electrochemical Performance of Super capacitors Electrode Using Nickel-Based Metal-Organic", *Advanced Processes in Materials Engineering*, vol. 3, no. 16, pp. 55-70, 1401. [Online]. Available: <http://sanad.iau.ir/fa/Article/1089929>.

[12] X. Wu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhangad & J. G. Zhang, "Lithium metal anodes for rechargeable batteries", *Energy &*

باقی‌مانده‌های آلی پس از کلسیناسیون، نوار ممنوعه نوری حدود ۳ الکترون‌ولت و مورفولوژی متخلخل برای نمونه‌های سنتز شده به دست آمد. روش دکوراسیون نوری با استفاده از الکترون‌های تهیج شده روی سطح نیمه‌هادی برای احیاء گونه‌های محلول نقره باعث می‌شود این سینک‌های الکترونی جهت بهبود هدایت الکتریکی بین ذرات و همچنین بین ذرات فعال و جمع‌کننده جریان در مناسب‌ترین موقعیت قرار بگیرند که لزوماً روی کل سطح ذرات به صورت یکنواخت پراکنده نیست. مطالعات الکتروشیمیایی نیم پیل در برابر فلز لیتیوم به‌عنوان آند نشان دادند که دکوراسیون با نانوذرات نقره باعث کاهش پلاریزاسیون خصوصاً در نرخ‌های کاری بالا می‌شود و با توجه به میزان اندک نقره استفاده شده برای کاربرد عملی بسیار مناسب است. مطالعات بهینه‌سازی آندهای باتری لیتیوم یون بر پایه تیتانیوم نیوبات در گروه تحقیقاتی ما جهت گسترش دانش فنی و همچنین تعمیق دانش در این زمینه ادامه دارد. امید است بخشی از پروژه که در اینجا ارائه شد مقبول جامعه علمی ایران قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از کمک‌های مالی، علمی و عملی ستاد نانو، کمیته ملی باتری نانو (بالأخص جناب آقای مهندس باقریان) و دانشگاه صنعتی خواجه‌نصیرالدین طوسی (بالأخص جناب آقای مهندس علیزاده) تشکر می‌نمایند. همچنین از کمک‌های بی‌دریغ جناب آقای مهندس محمد رحمانی (دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه تهران) و جناب آقای دکتر حامد آقامحمدی (دانشگاه صنعتی خواجه‌نصیرالدین طوسی) کمال تشکر به عمل می‌آید.

۵- مراجع

[1] Y. He, K. Xiang, W. Zhou, Y. Zhu, X. Chen & H. Chen, "Folded-hand silicon/carbon three-dimensional networks as a binder-free advanced anode for high-performance lithium-ion batteries", *Chemical Engineering Journal*, vol. 353, pp. 666-678, 2018.

- [23] J. T. Han, D. Q. Liu, S. H. Song, Y. Kim & J. B. Goodenough, "Lithium ion intercalation performance of niobium oxides: $\text{KNb}_5\text{O}_{13}$ and $\text{K}_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ", *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 20, pp. 4753-4755, 2009.
- [24] Y. Lu, J. B. Goodenough, G. K. P. Dathar, G. Henkelman, J. Wu & K. Stevenson, "Behavior of Li guest in $\text{KNb}_5\text{O}_{13}$ host with one-dimensional tunnels and multiple interstitial sites", *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 13, pp. 3210-3216, 2011.
- [25] G. Li, X. Wang & X. Ma, "Tetragonal $\text{VNb}_9\text{O}_{24.9}$ -based nanorods: a novel form of lithium battery anode with superior cyclability", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 40, pp. 12409-12412, 2013.
- [26] J. T. Han & J. B. Goodenough, "3-V full cell performance of anode framework $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{spinel LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ ", *Chemistry of materials*, vol. 23, no. 15, pp. 3404-3407, 2011.
- [27] J. T. Han, Y. H. Huang & J. B. Goodenough, "New anode framework for rechargeable lithium batteries", *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 8, pp. 2027-2029, 2011.
- [28] C. Yang, D. Ma, J. Yang & M. Manawan, "Crystallographic Insight of Reduced Lattice Volume Expansion in Mesoporous Cu^{2+} -Doped TiNb_2O_7 Microspheres during Li^+ Insertion", *Advanced Functional Materials*, vol. 33, no. 15, p. 2212854, 2023.
- [29] H. Choi, T. Kim & H. Park, "Defect engineering of TiNb_2O_7 compound for enhanced Li-ion battery anode performances", *Electrochimica Acta*, vol. 404, p. 139603, 2022.
- [30] C. Lei, X. Qin, S. Huang, T. Wei & Y. Zhang, "Mo-Doped TiNb_2O_7 Microspheres as Improved Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", *ChemElectroChem*, vol. 8, no. 17, pp. 3379-3383, 2021.
- [31] K. Liu, J. A. Wang, J. Yang, D. Zhao & et al., "Interstitial and substitutional V^{5+} -doped TiNb_2O_7 microspheres: a novel doping way to achieve high-performance electrodes", *Chemical Engineering Journal*, vol. 407, p. 127190, 2021.
- [32] A. Shi, Y. Zhang, Sh. Geng, X. Song & et al., "Highly oxidized state dopant induced Nb-O bond distortion of TiNb_2O_7 for extremely fast-charging batteries", *Nano Energy*, vol. 123, p. 109349, 2024.
- [33] Y. Zhang, M. Zhang, Y. Liu, H. Zhu & et al., "Oxygen vacancy regulated TiNb_2O_7 compound with enhanced electrochemical performance used
- Environmental Science*, vol. 7, no. 2, pp. 513-537, 2014.
- [13] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee & G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future", *Materials today*, vol. 18, no. 5, pp. 252-264, 2015.
- [14] C. J. Orendorff & D. H. Doughty, "Lithium ion battery safety", *The Electrochemical Society Interface*, vol. 21, no. 2, pp. 35-35, 2012.
- [15] S. Scharner, W. Weppner & P. Schmid-Beurmann, "Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ Spinel", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 3, pp. 857-861, 1999.
- [16] M. Wagemaker, D. R. Simon, E. Kelder & J. Schoonman, "A kinetic two-phase and equilibrium solid solution in spinel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ", *Advanced Materials*, vol. 18, no. 23, pp. 3169-3173, 2006.
- [17] J. F. Colin, V. Godbole & P. Novák, "In situ neutron diffraction study of Li insertion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ", *Electrochemistry communications*, vol. 12, no. 6, pp. 804-807, 2010.
- [18] N. Kumagai, Y. Koishikawa, S. Komaba & N. Koshiba, "Thermodynamics and Kinetics of Lithium Intercalation into Nb_2O_5 Electrodes for a 2 V Rechargeable Lithium Battery", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 9, p. 3203, 1999.
- [19] A. L. Viet, M. Reddy, R. Jose, B. Chowdari & S. Ramakrishna, "Nanostructured Nb_2O_5 polymorphs by electrospinning for rechargeable lithium batteries", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 1, pp. 664-671, 2010.
- [20] H. Zhang, Y. Wang, P. Liu, S. L. Chou & et al., "Highly ordered single crystalline nanowire array assembled three-dimensional $\text{Nb}_3\text{O}_7(\text{OH})$ and Nb_2O_5 superstructures for energy storage and conversion applications", *ACS nano*, vol. 10, no. 1, pp. 507-514, 2016.
- [21] V. Pralong, A. R. Munnangi, V. Caignaert & S. Malo, "A new form of LiNbO_3 with a lamellar structure showing reversible lithium intercalation", *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 7, pp. 1915-1922, 2011.
- [22] Q. Fan, L. Lei & Y. Sun, "Facile synthesis of a 3D-porous LiNbO_3 nanocomposite as a novel electrode material for lithium ion batteries", *Nanoscale*, vol. 6, no. 13, pp. 7188-7192, 2014.

for Li-ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 911, p. 165117, 2022.

[43] S. R. Kia & M. Khodaei, "Synthesis of TiNb 2 O 7 by mechanical alloying and subsequent heat treatment as an anode material for Li-ion batteries", in *2023 5th Iranian International Conference on Microelectronics (IICM)*, 2023: IEEE, pp. 195-198.

[44] G. B. Thiagarajan, V. Shanmugam, M. Wilhelm, S. Mathur, S. B. Moodakare & R. Kumar, "TiNb2O7-Keratin derived carbon nanocomposites as novel anode materials for high-capacity lithium-ion batteries", *Open Ceramics*, vol. 6, p. 100131, 2021.

[45] B. Guo, X. Yu, X. G. Sun, M. Chi & et al., "A long-life lithium-ion battery with a highly porous TiNb 2 O 7 anode for large-scale electrical energy storage", *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 7, pp. 2220-2226, 2014.

[46] A. Rahmani & M. Khodaei, "Hard and soft templating approaches in evaporative sol-gel synthesis of TiNb2O7 nanostructures as active materials for Li-ion batteries", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, pp. 1-11, 2024.

[47] L. Hu, C. Lin, C. Wang & Y. Chao, "TiNb2O7 nanorods as a novel anode material for secondary lithium-ion batteries", *Functional Materials Letters*, vol. 9, no. 06, p. 1642004, 2016.

[48] S. Lou, X. Cheng, Y. Zhao, A. Lushington & et al., "Superior performance of ordered macroporous TiNb2O7 anodes for lithium ion batteries: understanding from the structural and pseudocapacitive insights on achieving high rate capability", *Nano Energy*, vol. 34, pp. 15-25, 2017.

[49] H. Li, Y. Zhang, Y. Tang, F. Zhao & et al., "TiNb2O7 nanowires with high electrochemical performances as anodes for lithium ion batteries", *Applied Surface Science*, vol. 475, pp. 942-946, 2019.

[50] L. Fei, Y. Xu, X. Wu, Y. Li & et al., "SBA-15 confined synthesis of TiNb 2 O 7 nanoparticles for lithium-ion batteries", *Nanoscale*, vol. 5, no. 22, pp. 11102-11107, 2013.

[51] H. Li, L. Shen, J. Wang, Sh. Fang & et al., "Three-dimensionally ordered porous TiNb 2 O 7 nanotubes: A superior anode material for next generation hybrid supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 32, pp. 16785-16790, 2015.

as anode material in Li-ion batteries", *Electrochimica Acta*, vol. 330, p. 135299, 2020.

[34] X. Zhang, Z. Zhang, J. Zhang, W. Mao, K. Bao & Y. Qian, "Nano silver modified TiNb2O7 as high-rate lithium-ion storage materials", *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 151, p. 110422, 2023.

[35] G. Liu, X. Liu, Y. Zhao, X. Ji & J. Guo, "Synthesis of Ag-coated TiNb2O7 composites with excellent electrochemical properties for lithium-ion battery", *Materials Letters*, vol. 197, pp. 38-40, 2017.

[36] H. Aghamohammadi, N. Hassanzadeh & R. Eslami-Farsani, "A review study on titanium niobium oxide-based composite anodes for Li-ion batteries: Synthesis, structure, and performance", *Ceramics International*, vol. 47, no. 19, pp. 26598-26619, 2021.

[37] H. Aghamohammadi, R. Eslami-Farsani & H. I. Oskouei, "Electrochemical performance of TiNb2O7/graphene/CNTs hybrid nanocomposites as anode materials for Li-ion batteries", *Diamond and Related Materials*, vol. 141, p. 110654, 2024.

[38] H. Aghamohammadi & R. Eslami-Farsani, "Effects of calcination parameters on the purity, morphology, and electrochemical properties of the synthesized TiNb2O7 by the solvothermal method as anode materials for Li-ion batteries", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 917, p. 116394, 2022.

[39] H. I. Oskouei, H. Aghamohammadi & R. Eslami-Farsani, "Electrochemical performance of TiNb2O7 nanoparticles anchored with different contents of MWCNTs as anode materials for Li-ion batteries", *Ceramics International*, vol. 48, no. 10, pp. 14717-14725, 2022.

[40] H. Aghamohammadi & R. Eslami-Farsani, "Synthesis and electrochemical performance of TiNb2O7 nanoparticles grown on electrochemically prepared graphene as anode materials for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 535, p. 231418, 2022.

[41] Y. Wu, D. Liu, D. Qu & J. Li, "Porous oxygen-deficient TiNb2O7 spheres wrapped by MXene as high-rate and durable anodes for liquid and all-solid-state lithium-ion batteries," *Chemical Engineering Journal*, vol. 438, p. 135328, 2022.

[42] H. Aghamohammadi, N. Hassanzadeh & R. Eslami-Farsani, "A comprehensive review study on pure titanium niobium oxide as the anode material

[59] X. Lu, Z. Jian, Zh. Fang, L. Gu & et al., "Atomic-scale investigation on lithium storage mechanism in TiNb_2O_7 ", *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 8, pp. 2638-2644, 2011.

[60] J. Fan, Zh. Chen, Ch. Liang, K. Tao & et al., "10 μm -Level TiNb_2O_7 Secondary Particles for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries", *Chemistry-A European Journal*, vol. 30, no. 6, p. e202302857, 2024.

[61] Y. Zhang, C. Kang, W. Zhao, B. Sun & et al., "Crystallographic engineering to reduce diffusion barrier for enhanced intercalation pseudocapacitance of TiNb_2O_7 in fast-charging batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 47, pp. 178-186, 2022.

۶- پی نوشت

- [1] Zero strain
- [2] John B. Goodenough
- [3] Evaporation-induced self-assembly
- [4] Xerogel
- [5] Wadsley-Roth Crystallographic Shear Structure
- [6] Overlithiation
- [7] Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)
- [8] Jan Tauc
- [9] Open Circuit Voltage
- [10] Plateau

[52] K. J. Griffith, I. D. Seymour, M. A. Hope, M. M. Butala, L. K. Lamontagne & et al., "Ionic and electronic conduction in TiNb_2O_7 ", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 42, pp. 16706-16725, 2019.

[53] Y. Harada, N. Takami, H. Inagaki & Y. Yoshida, "Battery active material, nonaqueous electrolyte battery and battery pack", *USA Patent Appl.* 13/281,968, 2016.

[54] J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si", *Materials research bulletin*, vol. 3, no. 1, pp. 37-46, 1968.

[55] J. Tauc, R. Grigorovici & A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium", *physica status solidi (b)*, vol. 15, no. 2, pp. 627-637, 1966.

[56] P. Yu, "Fundamentals of semiconductors", *Springer*, 2005.

[57] L. Kavan, M. Zukalová, M. Kalbáč & M. Graetzel, "Lithium insertion into anatase inverse opal", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, no. 8, p. A1301, 2004.

[58] P. Roy, S. Berger & P. Schmuki, " TiO_2 nanotubes: synthesis and applications", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904-2939, 2011.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

دکتراسیون نوری نانوذرات نقره بر روی تیتانیوم نیوبات نانو ساختار به عنوان آند باتری لیتیوم یون

مقاله پژوهشی

علیرضا رحمانی^۱، مهدی خدایی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران.

۲- دانشیار، مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، آزمایشگاه تحقیقاتی مواد پیشرفته و نانوفناوری، گروه تحقیقاتی مترونیك و مترونیك، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران.

* khodaei@kntu.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۱۱	کاربرد سیلیسیم به دلیل استحکام فشاری بالا، قیمت مناسب و دسترسی آسان، از سرامیک‌های پر کاربرد خصوصاً در ساخت زره‌ها می‌باشد؛ اما تردی زیاد، یکی از مهم‌ترین مشکلات این سرامیک‌ها است که از طریق اضافه کردن افزودنی و یا اصلاح و بهبود فرایند ساخت، می‌توان آن را کنترل نمود. در این مقاله به بررسی و تعیین روش ساخت و فرآوری سرامیک کاربرد سیلیسیم با هدف بهبود خواص مکانیکی و کاهش تردی از طریق پارامترهایی همچون فشار پرس، رطوبت و زمان آسیاب پرداخته شده است. مراحل کار شامل؛ طراحی آزمایش، ساخت نمونه و تعیین خواص فیزیکی و مکانیکی و تعیین بهترین حالت با توجه به متغیرهای پاسخ شامل چگالی خام، استحکام خمشی و استحکام فشاری است. نهایتاً پس از ساخت نمونه با مقادیر مختلفی از فشار پرس از ۳۰ تا ۱۲۰ بار، زمان آسیاب از ۱ تا ۳ ساعت و رطوبت از ۴ تا ۱۳ درصد و تعیین چگالی، مقاومت خمشی و مقاومت فشاری آن‌ها، بهترین مقادیر خواص مکانیکی و چگالی در رطوبت ۷ درصد، زمان آسیاب ۱ ساعت و فشار پرس ۱۲۰ بار، به دست آمده است. بعد از این مراحل با استفاده از این مقادیر رطوبت، زمان آسیاب و فشار پرس، نمونه اصلی تهیه و در دمای حدود ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد پخت می‌گردد. با تعیین خواص مکانیکی شامل سختی، مدول یانگ، چقرمگی شکست و همچنین چگالی نمونه نهایی بعد از پخت، مشخص می‌شود که نمونه ساخته شده با شرایط کاری رطوبت، فشار پرس و زمان آسیاب تعیین شده، بیشترین انطباق را با خواص نامی کاربرد سیلیسیم دارد.
پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۱۰	
کلید واژگان:	
درصد رطوبت	
فشار پرس	
زمان آسیاب	
خواص مکانیکی	
کاربرد سیلیسیم	

Investigation and Determination of Humidity, Pressure and Grinding Time on Improvement of Silicon Carbide Density and Mechanical Properties

Alireza Rahmani¹, Mehdi Khodaei^{2*}

1- Ph.D. Candidate, Department of Materials Science and Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Advanced Materials and Nanotechnology Research Lab, Faculty of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Materonics and Materionics Research Group, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

* khodaei@kntu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Humidity Percentage

Press Pressure

Grinding Time

Mechanical Properties

Silicon Carbide.

Abstract

Due to its high compressive strength, reasonable price and easy access, silicon carbide is one of the most widely used ceramics, especially in the manufacture of armor. However, high brittleness is one of the most important problems of these ceramics, which can be controlled by adding additives or modifying and improving the manufacturing process. In this paper, the method of manufacturing and processing silicon carbide ceramics has been investigated with the aim of improving properties through lines such as press pressure, humidity and grinding time. The work steps include; determining the experiment strategy, manufacturing the sample and determining the physical and mechanical properties and the best condition according to the response variables including raw density, bending and compressive strength. Finally, after manufacturing samples with different amounts of press pressure from 30 to 120 bar, grinding time from 1 to 3 hours and moisture percentage from 4 to 13% and determining their density, bending and compressive strength, the improved values of mechanical properties and The density was obtained at 7% humidity, 1 hour milling time, and 120 times press pressure. After these steps and using the determined working conditions, the main sample is finished and baked at 2000 degrees Celsius. By determining the mechanical properties including hardness, Young's modulus, fracture toughness and also the density of the final sample after baking, it is determined that the sample made with the working conditions of humidity, pressing pressure and grinding time is the most consistent with the nominal properties of the silicon carbide.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Hossein Kiaa, Pouya Pirali, Hamid Reza Baharvandi, Investigation and Determination of Humidity, Pressure and Grinding Time on Improvement of Silicon Carbide Density and Mechanical Properties, New Process in Material Engineering, 2025, 19(1), 19-31.

۱- مقدمه

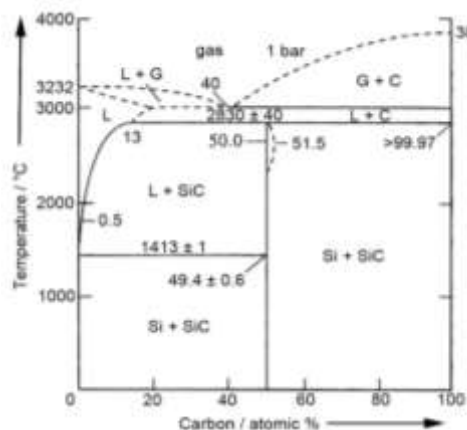
کاربید سیلیسیم دارای خواصی از جمله مدول الاستیک بالا، استحکام شکست بالا، سختی بالا و پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب بوده و در صورتی که تدابیر لازم حین تولید آن اندیشیده شود می تواند دارای چقرمگی مطلوبی نیز باشد. دلیل خواص عالی این سرامیک نوع پیوندهای آن است. کاربید سیلیسیم دارای پیوندهای کوالانسی بوده و ضریب نفوذ در خود آن کم است؛ به همین علت به تنهایی قابلیت پخت پذیری خوبی نداشته و جهت پخت آن بایستی از افزودنی ها بهره برد. پخت کاربید سیلیسیم می تواند در دو حالت جامد و یا مایع^۱ صورت گیرد. پخت در حالت جامد با مکانیزم نفوذ در حالت جامد انجام می گیرد. این فرآیند پخت معمولاً به دمایی بالاتر از ۲۱۰۰ درجه سانتی گراد نیاز دارد و دمای بالا می تواند باعث رشد افراطی دانه ها نیز گردد. از جمله دیگر معضلات موجود در پخت فاز جامد، چقرمگی پایین آن به علت شکست درون دانه ای^۲ می باشد. در مقابل فرآیند پخت فاز مایع می تواند در دمایی کمتر از ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد صورت پذیرد و مسئله چقرمگی پایین نیز توسط پخت فاز مایع و ایجاد فاز مرزدانه ای قابل حل است [۱-۲].

از لحاظ نظری، کاربید سیلیسیم نیز همانند دیگر سرامیک های غیر اکسیدی، دارای مقاومت به اکسیداسیون پایینی می باشد؛ اما آنچه که باعث می شود کاربید سیلیسیم در دمای بالا و در اتمسفر غنی از اکسیژن مقاومت اکسیداسیون خوبی داشته باشد، واکنش آن با اکسیژن و تشکیل لایه ای چسبنده از سیلیکا (SiO_2)، بر روی سطح ذرات آن است که به این ترتیب در مقابل اکسیداسیون بیشتر مقاومت پیدا می کند. جدول (۱) خواص کاربید سیلیسیم را نشان می دهد [۱-۲].

جدول (۱): خواص کاربید سیلیسیم [۱].

مقدار	خواص
190 pm	فاصله بین اتمی
3125 kg/m ³	چگالی نامی
2000 °C	پایداری حرارتی

نمودار فازی کاربید سیلیسیم در شکل (۱) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش درصد کربن، دمای ذوب افزایش می یابد.



شکل (۱): نمودار فازی دوتایی کاربید سیلیسیم [۱].

همچنین این سرامیک دارای دو ساختار کریستالی شش گوشه^۳ و مکعبی است [۱]. به علت سختی بالا و ضریب سایش کم، از کاربید سیلیسیم برای آب بندی مکانیکی استفاده می شود. هم چنین لیانگ و همکاران دریافتند که این سرامیک می تواند تحت دماهای بالا و نوسانات دمایی بالا قرار گیرد چون مقدار زیادی گرما حین سایش ایجاد می شود که کاربید سیلیسیم تحمل مقاومت در دمای بالا را دارد [۳]. ایوم و همکاران^۴ از کاربید سیلیسیم متخلخل نیز به علت چگالی پایین، نفوذپذیری قابل کنترل، مقاومت به شوک حرارتی بالا، استحکام ویژه بالا، استحکام در دمای بالا و مقاومت در برابر خوردگی بالا، استفاده نمودند. کاربرد کاربید سیلیسیم متخلخل در فیلترهای فلزمذاب، سنسورهای گازی، فیلترهای مخصوص موتور دیزل، پیش شکل دهنده^۵ کامپوزیت های زمینه فلزی و دیگر مواد ساختاری سبک وزن استفاده می شود [۴].

پخت بدون فشار^۶ از جمله روش های پخت کاربید سیلیسیم می باشد. آنچه که امروزه در صنعت مورد توجه بیشتری است، پخت بدون فشار بوده که علت آن هزینه کمتر و ساده تر بودن تجهیزات می باشد. پخت بدون فشار خود در دو حالت پخت فاز مایع و پخت فاز جامد صورت می گیرد.

قطعات تولیدی از روش پخت فاز جامد دارای دانه‌های ریز هم‌محور (اندازه دانه بین ۱ تا ۴ μm)، مقاومت در برابر خزش دما بالا و مقاومت بالا در برابر اکسیداسیون می‌باشند؛ اما چقرمگی شکست آن توسط این روش پایین بوده و (بین ۳ تا ۴ MPa.m^{1/2}) و استحکام آن نیز بسیار حساس به اندازه عیوب می‌باشد. در نتیجه استفاده از کاربید سیلیسیم در دمای اتاق محدود می‌شود.

به‌طور کلی راه افزایش چقرمگی در کامپوزیت‌های سرامیکی، استفاده از رشته‌ها^۷، صفحات و ذرات تقویت‌کننده در زمینه سرامیکی می‌باشد؛ اما با روش‌های ساده‌تری مانند تشکیل درجای فاز^۸ YAG در مرز دانه‌های کامپوزیت زمینه کاربید سیلیسیم نیز امکان افزایش چقرمگی وجود دارد که مزیت این روش، عدم آسیب به سلامتی توسط کار با رشته‌ها، امکان تولید شکل‌های پیچیده با اندازه بزرگ و همچنین پخت در فشار اتمسفر می‌باشد. پادچر دریافت که دانه‌بندی کشیده با فاز مرزدانه‌ای ضعیف و هم چنین استفاده از افزودنی‌هایی که دارای اختلاف در ضریب انبساط حرارتی با زمینه باشند، می‌توانند از طریق مکانیزم انحراف ترک و پل زدن بر روی ترک، به چقرمگی خوبی منجر شوند [۵]. از نظر گومز و همکاران^۹، یکی از محدودیت‌های اصلی پخت فاز جامد، چقرمگی پایین نمونه‌های تولیدی به این روش می‌باشد که با ایجاد فاز مرزدانه‌ای^{۱۰} می‌توان چقرمگی را به مقدار قابل‌توجهی افزایش داد که این موضوع بیانگر این است که چنانچه هدف، رسیدن به چقرمگی بالا باشد بایستی از پخت فاز مایع کمک گرفت [۶]. ماگنانی و همکاران^{۱۱} در پخت فاز جامد، با افزودنی‌ها باعث کاهش انرژی سطحی دانه‌ها شده و واکنش با سیلیکا و کربن اضافی انجام شدند [۷].

شرایط ساخت نمونه قبل از پخت، شامل میزان رطوبت، زمان آسیاب و فشار پرس بر روی خواص نهایی کاربید سیلیسیم مؤثر خواهد بود که البته تحقیقات کمی در این خصوص انجام شده است. به‌منظور افزایش چگالی بعد از پخت، لی و همکاران تحقیقاتی در خصوص اعمال فشار پرس، قبل و حین پخت انجام دادند که نشان از بهبود

چگالی و متراکم‌تر شدن آن دارد. هرچند در این تحقیقات، مطالعه‌ای در خصوص خواص مکانیکی نشده است [۸]. بر اساس تحقیقات ساروا و نعمت - نصیر^{۱۲}، نحوه بارگذاری فشاری نرخ کرنش نیز می‌تواند بر مقاومت کاربید سیلیسیم اثرگذار باشد. نتایج حاکی از آن است که افزایش نرخ کرنش از طریق بارگذاری دینامیکی موجب می‌شود مقاومت مکانیکی سرامیک بیشتر از حالت بارگذاری استاتیکی شود. البته این مقاومت مکانیکی برای سرامیک با چگالی و زمان آسیاب ثابت به‌دست آمده است [۹]. از نظر گائو و همکاران^{۱۳} اندازه تخلخل‌ها نیز می‌تواند موجب اثرگذاری بر روی خواص مکانیکی گردد. با افزایش اندازه حفره‌ها، مدول و استحکام در حالت سرد (قبل از پخت) کاهش می‌یابد [۱۰]. چارونسوک و همکاران^{۱۴} با پخت دمای سرد هم دمای پخت اصلی را کاهش داد و هم چگالی و دانه‌بندی نهایی کاربید سیلیسیم را بهبود بخشید [۱۱]. دهقانی و همکاران با اضافه کردن افزودنی‌ها خاصیت پخت پذیری و چقرمگی شکست کاربید سیلیسیم را بهبود دادند [۱۲]. موتون و همکاران^{۱۵} با اصلاح شکل دانه‌های کاربید سیلیسیم نیز موجب افزایش چگالی نهایی بعد از پخت شدند [۱۳]. بیساک و همکاران^{۱۶} با استفاده از افزودنی هیدروکسید سدیم علاوه بر کاهش دمای پخت و فشار کاری، موجب بهبود چگالی و خواص نهایی نیز شدند [۱۴]. رحمان و همکاران^{۱۷} دریافتند، کاربید سیلیسیم حاصل از الکترولیز پلیمرهای حاوی کربن و سیلیسیم نیز با پخت در دمای ۱۶۰۰ تا ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، خواص مکانیکی بهتری نسبت به نمونه‌های تجاری کاربید سیلیسیم دارد [۱۵]. تحقیقات بارک و همکاران^{۱۸} دریافتند، دما و فشار پرس هر دو بر روی خواص مکانیکی، چگالی و میکروساختار مؤثر است. افزایش دمای پخت منجر به افزایش چگالی و اندازه دانه‌ها می‌شود. همچنین در یک دمای پخت ثابت، افزایش فشار پرس منجر به افزایش چگالی و کاهش اندازه دانه‌ها می‌شود. با افزایش چگالی، مدول ینگ و سختی هر دو افزایش می‌یابد و وجود هم‌زمان فازهای α و β کاربید سیلیسیم، موجب افزایش چقرمگی شکست می‌گردد [۱۶].

گرفته و به مطالعه اثر هم زمان سه عامل رطوبت، فشار پرس و زمان آسیاب پودر کاربید سیلیسیم قبل از فرایند پخت به عنوان سه عامل تأثیرگذار بر خواص نمونه نهایی بعد از پخت، پرداخته نشده که هدف این مقاله، مطالعه این موضوع با استفاده از روش تجربی و آزمون های خواص مکانیکی می باشد.

۲- روش تحقیق

رویکرد کلی در آزمایش به صورتی تعریف می شود که بتوان با دیدگاهی جامع از همه عوامل مؤثر بر متغیر پاسخ، نسبت به حالت بهینه خواص اقدام نمود. در اینجا چند عامل جهت تغییر خواص مکانیکی مطرح است که عبارت اند از: رطوبت، زمان اختلاط در آسیاب و فشار پرس. در اینجا سه عامل مطرح بوده که هر کدام دارای سطوح مختلف مطابق با جدول (۳) می باشند.

جدول (۳): عوامل مؤثر و سطوح آن ها.

نوع عامل	رطوبت (درصد)	فشار (بار)	زمان آسیاب (ساعت)
سطوح هر عامل	۴	۳۰	۱
	۷	۶۰	۲
	۱۰	۹۰	۳
	۱۳	۱۲۰	

شایان ذکر است که سطوح مربوط به هر عامل در محدوده استاندارد آن در نظر گرفته شده است. لذا در هر حالت لازم است سه نمونه ساخته و خواص مکانیکی آن ارزیابی گردد. در نهایت پخت نمونه های منتخب در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی گراد و زمان دو ساعت انجام می شود. خواص مورد ارزیابی شامل؛ چگالی، استحکام فشاری و استحکام خمشی می باشد.

۲-۱- ساخت نمونه ها

مش بندی کاربید سیلیسیم مورد استفاده در این تحقیق، ۲ الی ۳ میکرون می باشد. ابتدا ۲۴۰ گرم کاربید سیلیسیم را به صورت دو بسته ۱۲۰ گرمی مطابق شکل (۲) توزین نموده و هر کدام از این دو بسته مطابق شکل (۲) داخل کاپ های مخصوص به همراه الکل ریخته و در هر کاپ ۶ عدد گوی

موسکویسکی و همکاران^{۱۹} با استفاده از تلفیق روش پخت گرم و روش پخت قوس پلاسما^{۲۰} به خواص مطلوبی رسیدند؛ به طوری که با تلفیق این دو روش، چگالی ای در حدود ۳٫۱ gr/cm^۳ سختی ۲۴۰۰HV و چقرمگی شکست ۵ Mpa m^{1/2} به دست می آید [۱۷]. پتروس و همکاران^{۲۱} دریافتند، شکل و ریخت شناسی^{۲۲} کربن و سایر افزودنی ها نیز می تواند بر روی پخت پذیری، خواص مکانیکی، چگالی و میکروساختار نهایی کاربید سیلیسیم اثرگذار باشد [۱۸]. بر اساس نظرات ژانگ و همکاران^{۲۳}، در صورتی که در تولید کاربید سیلیسیم از واکنش دو مرحله ای منابع کربن دار شامل کربن سیاه ریز و آمورف و کربن کروی درشت استفاده شود، سختی و چگالی افزایش می یابد. ضمناً سختی ۲۵۳۰HV و مدول یانگ، ۴۴۳Gpa خواهد شد [۱۹]. دمیورسکی و همکاران^{۲۴} با استفاده از روش FSPS^{۲۵} چگالی را نسبت به حالت پخت عادی، بهبود دادند [۲۰]. گابرنات و همکاران^{۲۶} با استفاده از افزودنی های اکسیدی شامل Al₂O₃ + Y₂O₃، Al₂O₃ + Y₂O₃ + MgO در حین فرآیند پخت توانستند موجب بهبود خواص مکانیکی کاربید سیلیسیم شوند [۲۱]. مالینج و همکاران^{۲۷} با استفاده از بایندها و افزودنی های دیگر نظیر B₄C جهت انجام فرایند پخت بدون فشار توانستند چگالی نهایی را به ۹۸٪ میزان تئوریک آن برسانند [۲۲]. در مجموع با توجه به نظر وانگ و همکاران^{۲۸}، می توان چنین بیان نمود که خواص مکانیکی مناسب خصوصاً در دمای بالا موجب کاربرد فراوان کاربید سیلیسیم در صنایع پیشرفته ای نظیر صنایع هوافضا شده است [۲۳]. بنا به نظر ژانگ و همکاران^{۲۹}، درصد افزودنی کربن برای پخت کاربید سیلیسیم و به منظور رسیدن به بیشترین چگالی باید حدود ۱%wt باشد [۲۴] که این میزان را می توان مطابق نظر راسکا و همکاران^{۳۰} تا حدود ۳%wt نیز افزایش یابد اما در درصدهای بالاتر از ۳، هم چگالی و هم خواص مکانیکی (سختی، استحکام و چقرمگی شکست) افت می نماید [۲۵].

همان طور که مشاهده می شود در بیشتر تحقیقات انجام شده، اثر افزودنی ها بر روی خواص مکانیکی مورد ارزیابی قرار

در قالب مخصوص ایجاد می شود (فشار پرس ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ بار). برای هر شرایط کاری (فشار، زمان آسیاب و فشار پرس) یکسان، سه نمونه تولید می گردد. در نهایت قرص هایی با زمان آسیاب، رطوبت و فشارهای متفاوت حاصل می شوند. سپس نسبت به کدگذاری نمونه ها (مطابق شکل ۴)، ابعاد برداری و تعیین چگالی آنها اقدام می شود. شایان ذکر است که با ۱۳ درصد رطوبت، امکان پرس در هیچ کدام از فشارهای کاری فراهم نشد که نشان از این دارد که در این درصد رطوبت و بالاتر، امکان پرس نمونه فراهم نخواهد شد و نمی توان نمونه تولید نمود. لذا تعداد کل نمونه ها ۹۹ می باشد.



شکل (۴): بخشی از نمونه های پرس شده و کدگذاری آنها.

۲-۲- تعیین خواص مکانیکی و چگالی

بعد از ساخت نمونه ها نسبت به اندازه گیری ابعادی (قطر و ضخامت) و وزنی آنها اقدام شده و چگالی خام آنها محاسبه می گردد. همچنین برای هر حالت یکتا از فشار، زمان آسیاب و درصد رطوبت، یک نمونه تحت آزمایش خمش سه نقطه ای و یک نمونه تحت آزمایش فشار قرار می گیرد و نرم افزار به گونه ای تنظیم می شود که نیرو برحسب جابجایی برای نمونه ها ثبت گردد.

شکل (۵)، نمودار نیرو برحسب جابجایی برای حالت زمان آسیاب یک ساعت و رطوبت چهار درصد و فشار پرس سی بار را نشان می دهد. در کلیه آزمون های خمش سه نقطه ای، ضمن وارد نمودن مشخصات ابعادی نمونه ها در نرم افزار، نرخ بارگذاری نیز 0.08 mm/min تنظیم می گردد.

از جنس کاربید تنگستن با وزن ۲۰ گرم قرار داده می شود که بتواند به آسیاب نمودن کمک نماید. سپس دو کاپ داخل میکسر قرار داده شده و به مدت ۱ ساعت و با سرعت ۱۹۰ دور بر دقیقه آسیاب می شوند.



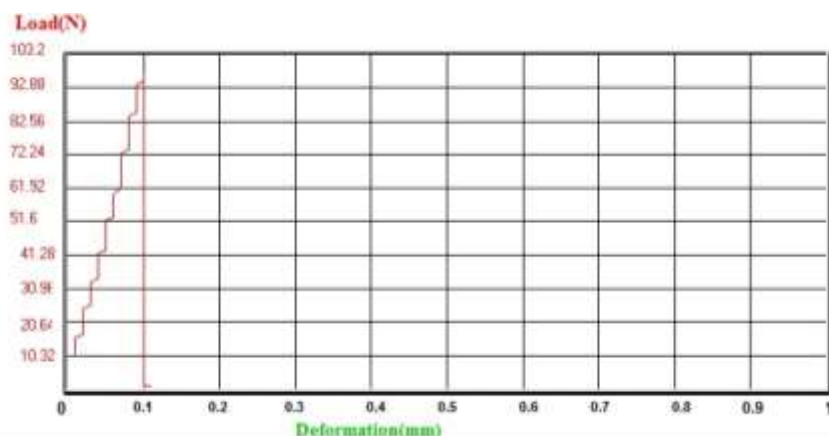
شکل (۲): قرارگیری گوی تنگستنی داخل کاپ.

بعد از اتمام این مرحله، هرکدام از ۱۲۰ گرم کاربید سیلیسیم ها را مطابق شکل (۳) روی فویل آلومینیومی پخش نموده و داخل آون قرار داده تا الکل آن خارج شود. در حین فرایند گرمایش، هر ۲۰ دقیقه یک بار کلوخه های ایجاد شده در آون خرد شده تا در نهایت پودر آسیاب شده حاصل شود در نهایت، با الک کردن می توان کلوخه های باقی مانده را خارج نمود. به همین ترتیب پودر کاربید سیلیسیم با زمان آسیاب ۲ ساعت و ۳ ساعت نیز تهیه می گردد.



شکل ۳: خرد کردن کاربید سیلیسیم کلوخه شده روی فویل آلومینیومی.

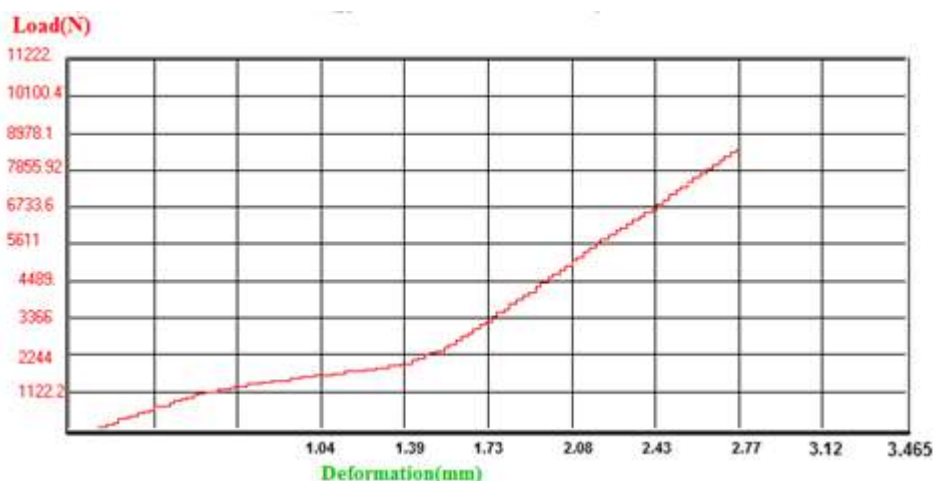
بعد از آن با اختلاط پودر با مقادیر تعریف شده رطوبت (۴)، ۷، ۱۰ و ۱۳ درصد، نمونه های قرص شکل از طریق پرس



شکل (۵): نمودار نیرو - جابجایی برای آزمون خمش سه نقطه‌ای نمونه با زمان آسیاب ۱ ساعت و رطوبت ۴ درصد و فشار پرس ۳۰ بار.

مشهود است. با توجه به این که سرامیک‌ها مقاومت فشاری بسیار بالایی دارند، میزان نیروی لازم جهت کاهش ضخامت نمونه‌ها به میزان نصف حالت اولیه، به عنوان نقطه پایان در نظر گرفته می‌شود.

همچنین در هر حالت کاری، یکی از نمونه‌ها نیز مورد آزمون فشار قرار می‌گیرند. در این آزمون نرخ بارگذاری ۰/۵ mm/min تعریف می‌گردد. در شکل (۶)، گراف حاصل از آزمون فشار، اثر بشک‌ای شدن (افزایش شیب نمودار) کاملاً



شکل (۶): نمودار نیرو - جابجایی برای آزمون فشار تک محوره نمونه با زمان آسیاب ۱ ساعت و رطوبت ۴ درصد و فشار پرس ۳۰ بار.

می‌دهد. همچنین جدول (۵)، چگالی، مقاومت خمشی و مقاومت فشاری را برای حالتی که نمونه‌ها با رطوبت ۷ درصد، فشار پرس ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ بار و همچنین زمان آسیاب ۱، ۲ و ۳ ساعت نشان می‌دهد.

۳- نتایج و بحث

مطابق با آنچه در بخش قبل گفته شد، نمونه‌ها ساخته شده و داده‌برداری‌ها بر روی آنها انجام می‌شود. جدول (۴)، چگالی، مقاومت خمشی و مقاومت فشاری را برای حالتی که نمونه‌ها با رطوبت چهار درصد، فشار پرس ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ بار و همچنین زمان آسیاب ۱، ۲ و ۳ ساعت نشان

جدول (۴): نتایج برای نمونه‌های با رطوبت ۴ درصد.

فشار پرس (bar)	زمان آسیاب (hr)	کد نمونه	وزن (gr)	چگالی (gr/cm ²)	نیروی خمشی شکست (N)	مقاومت فشاری (N)
30	1	A1	2.99	1.65	--	--
		A2	3.02	1.64	95	--
		A3	2.97	1.67	--	8671
		A4	3.00	1.75	167	--
		A5	2.99	1.75	--	8437
		A6	3.02	1.76	--	--
		A7	2.97	1.84	209	--
		A8	3.05	1.85	--	9404
		A9	3.11	1.85	--	--
		A10	2.99	1.85	194	--
		A11	3.06	1.89	--	10396
		A12	3.06	1.89	--	--
60	2	B1	3.01	1.69	174	--
		B2	2.92	1.74	--	11165
		B3	3.01	1.73	--	--
		B4	2.91	1.80	175	--
		B5	2.94	1.82	--	10412
		B6	2.88	1.82	--	--
		B7	2.98	1.81	177	--
		B8	2.91	1.84	--	10555
		B9	3.02	1.83	--	--
		B10	3.05	1.81	95	--
		B11	3.03	1.80	--	9916
		B12	2.98	1.81	--	--
90	3	C1	2.99	1.57	63	--
		C2	3.02	1.64	--	9851
		C3	2.97	1.67	--	--
		C4	3.00	1.82	--	--
		C5	2.99	1.75	138	--
		C6	3.02	1.83	--	10180
		C7	2.97	1.91	153	--
		C8	3.05	1.92	--	13436
		C9	3.11	2.00	--	--
		C10	2.99	1.96	178	--
		C11	3.06	2.01	--	9363
		C12	3.06	2.05	--	--

جدول (۵): نتایج برای نمونه‌های با رطوبت ۷ درصد.

فشار پرس (bar)	زمان آسیاب (hr)	کد نمونه	وزن (gr)	چگالی (gr/cm ²)	نیروی خمشی شکست (N)	مقاومت فشاری (N)
30	1	D1	3.01	1.94	170	--
		D2	2.77	1.94	--	11122
		D3	2.76	1.98	--	--
		D4	2.43	1.96	--	8481
		D5	2.88	2.02	219	--
		D6	2.80	1.84	--	--
		D7	2.85	2.09	215	--
		D8	2.68	2.06	--	10104
		D9	2.71	2.03	--	--
		D10	2.87	2.06	225	--
		D11	2.79	2.05	--	13467
		D12	2.84	2.04	--	--
60	2	E1	2.92	1.88	200	--
		E2	2.91	1.84	--	11780
		E3	2.88	1.89	--	--
		E4	2.81	2.01	179	--
		E5	2.82	2.02	--	10569
		E6	2.92	2.09	--	--
		E7	2.74	2.06	210	--
		E8	2.73	2.10	--	10029
		E9	2.68	2.06	--	--
		E10	2.29	2.01	114	--
		E11	2.12	2.09	--	8731
		E12	2.14	2.04	--	--
90	3	F1	2.91	1.91	102	--
		F2	2.84	1.87	--	8268
		F3	3.00	1.93	--	--
		F4	2.90	1.99	119	--
		F5	2.83	1.98	--	11083
		F6	2.76	1.93	--	--
		F7	2.95	2.02	135	--
		F8	2.80	2.01	--	12207
		F9	2.91	2.04	--	--
		F10	2.94	2.11	143	--
		F11	2.94	2.11	--	11095
		F12	2.92	2.05	--	--

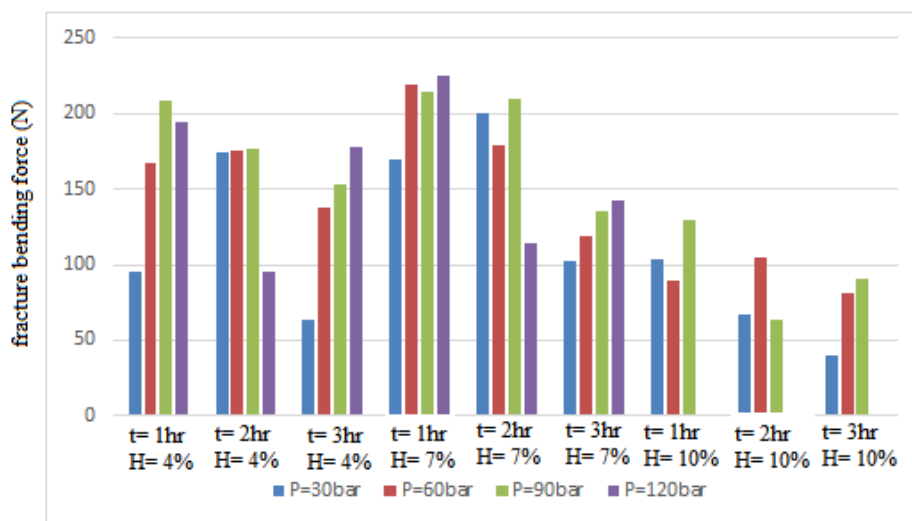
جدول (۶)، چگالی، مقاومت خمشی و مقاومت فشاری را ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ بار و همچنین زمان آسیاب ۱، ۲ و ۳ ساعت برای حالتی که نمونه‌ها با رطوبت ۱۰ درصد، فشار پرس ۳۰، نشان می‌دهد.

جدول (۶): نتایج برای نمونه‌های با رطوبت ۱۰ درصد.

فشار پرس (bar)	زمان آسیاب (hr)	کد نمونه	وزن (gr)	چگالی (gr/cm ²)	نیروی خمشی شکست (N)	مقاومت فشاری (N)
30	1	G1	2.62	1.97	104	--
		G2	2.57	1.93	--	9738
		G3	2.67	1.91	--	--
		G4	2.49	2.01	90	--
		G5	2.48	1.91	--	--
		G6	2.28	2.05	--	10015
		G7	1.45	2.08	129	--
		G8	1.31	2.07	--	--
		G9	1.78	1.87	--	13080
90	2	H1	2.69	1.97	67	--
		H2	2.64	1.89	--	9150
		H3	2.74	2.01	--	--
		H4	2.47	2.05	105	--
		H5	2.25	1.92	--	10765
		H6	2.42	2.06	--	--
		H7	2.09	2.00	64	--
		H8	2.10	1.95	--	9970
		H9	1.99	2.09	--	--
30	3	I1	2.87	1.89	40	--
		I2	2.83	1.94	--	10100
		I3	2.77	1.86	--	--
		I4	2.44	1.97	81	--
		I5	2.52	1.99	--	8320
		I6	2.52	1.99	--	--
		I7	2.38	2.03	91	--
		I8	2.41	2.05	--	10600
		I9	2.44	2.08	--	--

که بهترین خواص قبل از پخت را ایجاد می‌نماید، تعیین نمود. شکل (۷)، نمودار میله‌ای اثر هم‌زمان متغیرهای مورد بحث را بر روی نیروی لازم جهت شکست خمشی نمونه‌ها نشان می‌دهد.

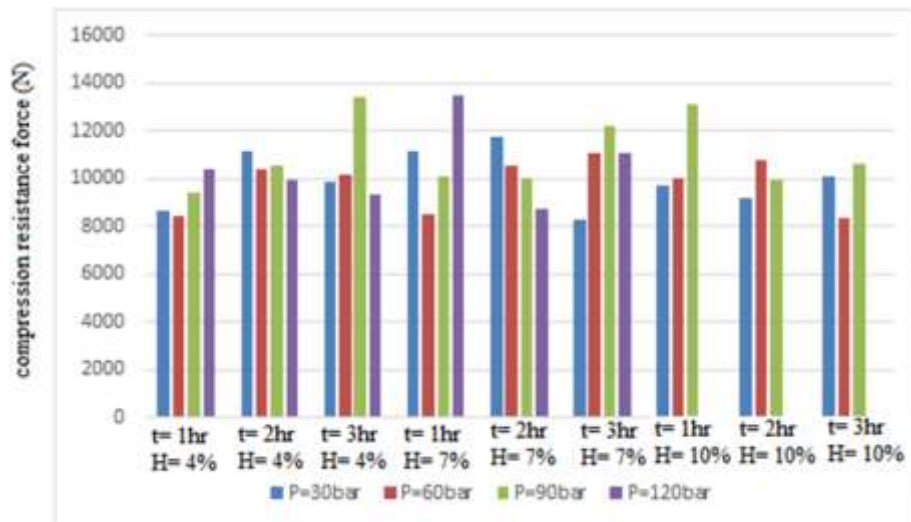
همان‌طور که در جدول فوق مشخص است، در فشار ۱۲۰ بار و رطوبت ۱۰ درصد، نمونه‌ها قابل تولید نبود و از بین می‌رود. حال با بررسی اثر سه متغیر زمان آسیاب، درصد رطوبت و فشار پرس بر روی متغیر پاسخ، می‌توان حالتی را



شکل (۷): اثر زمان آسیاب، درصد رطوبت و فشار پرس بر مقاومت خمشی نمونه کاربرد سیلیسیم.

تا ۱۲۰ بار انتخاب شود. همچنین افزایش رطوبت به بیش از ۷ درصد، موجب افت شدید مقاومت خمشی می شود. شکل (۸)، نمودار میله ای اثر هم زمان متغیرهای مورد بحث را بر روی نیروی فشاری لازم جهت تغییر ضخامت نمونه ها به نصف حالت اولیه را نشان می دهد.

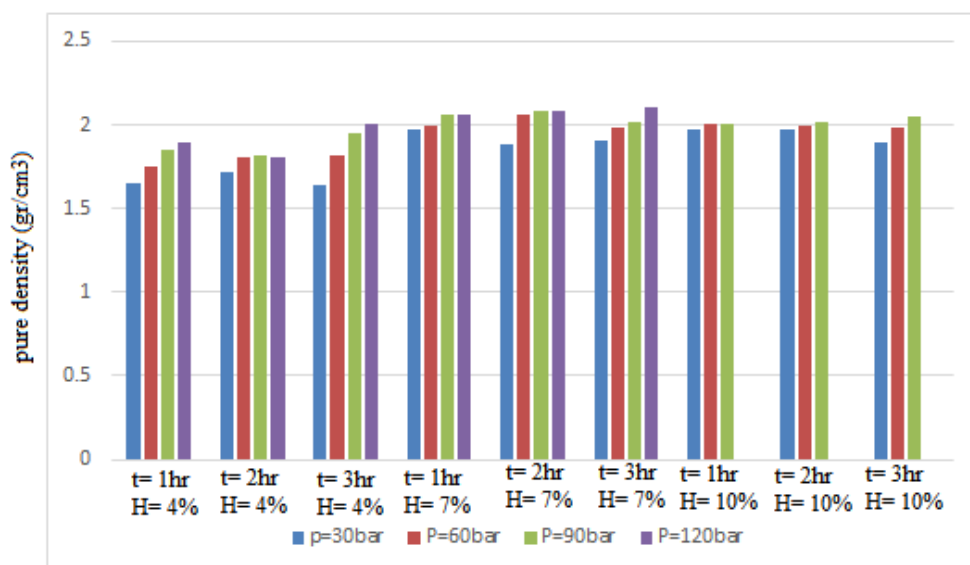
همان طور که در تصویر فوق قابل مشاهده است، در زمان آسیاب ۱ ساعت، رطوبت ۷ درصد و فشار پرس ۱۲۰ بار، مقاومت خمشی بیشتر از سایر حالت ها است. در این حالت حتی در فشار پرس ۶۰ بار و ۹۰ بار هم مقاومت خمشی در حالت بیشینه است و لذا چنین می توان گفت که در رطوبت ۷ درصد و زمان آسیاب ۱ ساعت، فشار پرس بهینه باید ۶۰



شکل (۸): اثر زمان آسیاب، درصد رطوبت و فشار پرس بر مقاومت فشاری نمونه کاربید سیلیسیم.

آسیاب ۱ ساعت و فشار پرس ۱۲۰ بار، مقاومت فشاری در بیشینه حالت خود قرار دارد. شکل (۹) نیز اثر متغیرهای مورد اشاره را بر روی چگالی خام نشان می دهد.

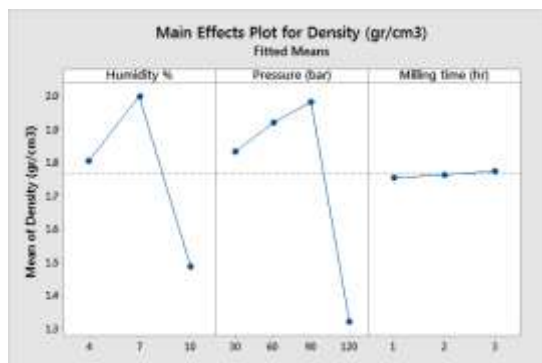
در این حالت نیز با اینکه در حالت ها و شرایط مختلف میزان تغییرات نسبت به مقاومت خمشی کمتر است، اما باز هم همچون مقاومت خمشی، در رطوبت ۷ درصد و زمان



شکل (۹): اثر زمان آسیاب، درصد رطوبت و فشار پرس بر چگالی خام نمونه کاربید سیلیسیم.

همان گونه که از شکل (۱۱) مشخص است، فشار و رطوبت هر دو تا یک حدی موجب افزایش استحکام فشاری شده و سپس اثر کاهشی دارند؛ اما افزایش زمان آسیاب تأثیر قابل توجهی بر استحکام فشاری ندارد.

در شکل (۱۲) اثر عوامل اصلی بر روی متغیر چگالی نشان داده شده است.

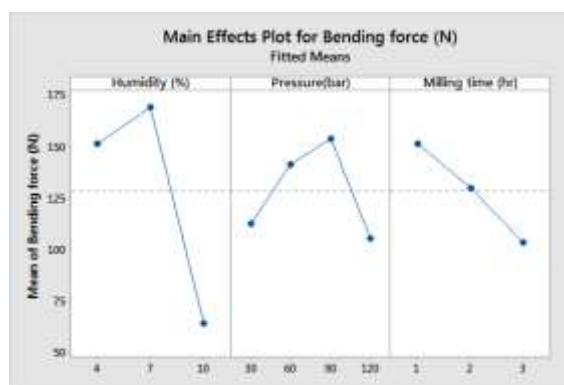


شکل (۱۲): اثر عوامل اصلی بر روی متغیر چگالی.

همان گونه که از شکل (۱۲) مشخص است، فشار و رطوبت هر دو تا یک حدی موجب افزایش استحکام فشاری شده و سپس اثر کاهشی دارند؛ اما افزایش زمان آسیاب تأثیر قابل توجهی بر استحکام فشاری ندارد.

در حقیقت، از شکل (۱۰)، (۱۱) و (۱۲) چنین برمی آید که با افزایش فشار پرس، خواص مکانیکی (مقاومت خمشی و مقاومت فشاری) و همچنین چگالی، با توجه به متراکم تر شدن و فشرده شدن پودر در حالت خام (قبل از پخت)، بهتر می شود؛ اما اگر فشار پرس از یک حدی فراتر رود، ایجاد ریزترک های ناشی از افزایش بیش از حد فشار، می تواند موجب افت خواص مکانیکی و همچنین افت چگالی را به دنبال خواهد داشت. این حد فشار مطابق با نتایج ارائه شده، در حدود ۹۰ الی ۱۲۰ بار می باشد. افزایش رطوبت نیز تا یک حدی موجب بهبود خواص مکانیکی و پرس پذیری می شود. علت این مسئله، افزایش قابلیت حرکت و سیلان ذرات در هنگام پرس می باشد؛ اما از یک حدی به بعد، با خشک شدن نمونه ها، رطوبت در فضای داخلی نمونه به صورت موک و حفره نمایان شده و از آنجایی که موک و حفره در داخل قطعات به عنوان عیب محسوب می شود

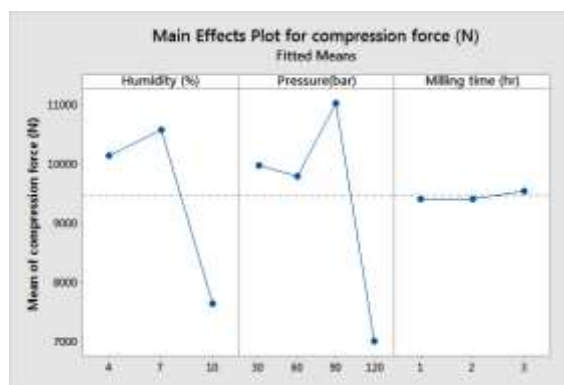
در این نمودار نیز مشاهده می شود که در رطوبت ۷ درصد و فشار پرس بالای ۶۰ بار، بیشینه چگالی خام به دست می آید. به منظور ارزیابی دقیق تر اثر پارامترهای رطوبت، زمان اختلاط در آسیاب و فشار پرس بر روی متغیرهای پاسخ شامل چگالی خام، مقاومت فشاری و مقاومت خمشی، از طرح آزمون عاملی^{۳۱} استفاده می شود. با استفاده از نرم افزار مینی تب^{۳۲} و بر مبنای اصل تصادفی سازی تولید نمونه ها با روش طرح آزمون عاملی، مطابق با شکل ۱۰ اثر عوامل اصلی بر روی متغیر استحکام خمشی نشان داده شده است.



شکل (۱۰): اثر عوامل اصلی بر روی متغیر استحکام خمشی.

همان گونه که از شکل (۱۰) مشخص است، فشار و رطوبت هر دو تا یک حدی موجب افزایش استحکام خمشی شده و سپس اثر کاهشی دارند؛ اما افزایش زمان آسیاب موجب کاهش استحکام خمشی می شود.

با در نظر گرفتن استحکام فشاری به عنوان متغیر پاسخ در طرح آزمون عاملی، در شکل (۱۱) اثر عوامل اصلی بر روی آن نشان داده شده است.



شکل (۱۱): اثر عوامل اصلی بر روی متغیر استحکام فشاری.

حال از این نمونه پخت شده، نمونه‌های استاندارد سختی، چقرمگی استحکام خمشی و ...، استخراج و خواص مربوطه تعیین می‌گردد. خواص نمونه نهایی پخت شده به شرح جدول ۷ می‌باشد. شایان ذکر است که تعیین دانسیته به روش ارشمیدس و سختی بر اساس استاندارد ASTM C1327 به دست آمد. مدول یانگ نیز بر پایه استاندارد ASTM C769 و بر اساس سرعت صوت که توسط ضخامت سنج TC600 به دست آمده، محاسبه و تعیین شده است.

جدول (۷): خواص نهایی کاربید سیلیسیم پخت شده با شرایط کاری رطوبت ۷ درصد، زمان آسیاب ۱ ساعت و فشار پرس ۱۲۰ بار، پخت شده در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی گراد.

خواص	مقدار
چگالی	3.04 gr/cm ³
مدول یانگ	423.86 GPa
سختی	2568HV
چقرمگی	4.35 MPa m ^{1/2}
سرعت صوت	11808 m/sec
استحکام خمشی	356 MPa

همان‌طور که مشاهده می‌شود، چگالی‌ای در حدود ۹۷٪ مقدار نامی به دست آمده که به صورت تجربی می‌توان گفت نشانه‌ای از صحت میزان رطوبت، فشار پرس و زمان آسیاب حین فراوری قطعه و همچنین صحت فرایند پخت دارد و سایر خواص مکانیکی نمونه پخت شده (مطابق جدول ۷) نیز دارای انطباق بالا با مقادیر نامی آن‌ها می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

از مجموع نتایج و داده‌های به دست آمده از آزمون‌های تجربی می‌توان نتایج زیر را استخراج نمود:

* با استفاده از طرح آزمون عاملی می‌توان اثرات سه عامل رطوبت، فشار پرس و زمان آسیاب را با دقت مناسبی بر روی متغیرهای پاسخ (مقاومت خمشی، مقاومت فشاری و چگالی) بررسی نمود.

* در رطوبت‌های بالای ۱۰ درصد مطابق نتایج تجربی، نمونه فاقد ساخت پذیری بوده و یا نمونه‌های ترک‌دار ایجاد می‌شود.

موجب افت خواص مکانیکی و چگالی می‌گردند. با توجه به نتایج طرح آزمون عاملی، میزان رطوبت بهینه مطابق با نتایج مندرج در نمودارهای شکل (۱۰) الی (۱۲)، در حدود ۷٪ برآورد می‌گردد. در خصوص زمان آسیاب نیز با مشاهده نتایج طرح آزمون عاملی در شکل‌های فوق‌الذکر، چنین برمی‌آید که اثر آن کمتر از رطوبت و فشار پرس است. هرچند افزایش بیش از حد زمان آسیاب نیز می‌تواند با برهم زدن دانه‌بندی و ریخت شناسی ذرات و همچنین غیر همگن نمودن ریزساختار قطعه بعد از پرس، منجر به افت خواص مکانیکی گردد (مطابق شکل ۱۰).

لذا از مجموع بحث‌های مطرح شده و نتایج تغییرات پارامترهای رطوبت، فشار پرس و زمان آسیاب بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه قرص‌های کاربید سیلیسیم که هم به صورت مجزا این عوامل بررسی شد (شکل ۷ الی ۹) و هم با طرح آزمون عاملی اثرات هم‌زمان و متقابل این عوامل بر روی متغیرهای پاسخ تحلیل شد (شکل ۱۰ الی ۱۲)، مشخص می‌شود که با شرایط کاری فشار ۱۲۰ بار، زمان آسیاب ۱ ساعت و رطوبت ۷ درصد، نمونه با بهترین چگالی و خواص مکانیکی حاصل می‌شود، لذا به منظور صحت‌گذاری این موضوع، نمونه‌ای با شرایط کاری فوق‌الذکر به ابعاد 5*2*0.5cm ساخته شده و به مدت ۲ ساعت تحت فرایند پخت در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی گراد قرار می‌گیرد. شکل (۱۳)، این نمونه را نشان می‌دهد. تعیین خواص مکانیکی و فیزیکی نمونه پخت شده و بررسی میزان انطباق آن با مقادیر نامی، می‌تواند به عنوان روشی جهت صحت‌گذاری بر روی شرایط کاری احصاء شده، محسوب گردد.



شکل (۱۳): نمونه کاربید سیلیسیم پخت شده.

[4] J. H. Eom, Y. W. Kim & I. H. Song, "Effects of the initial α -SiC content on the microstructure, mechanical properties, and permeability of macroporous silicon carbide ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 6, pp. 1283-1290, 2012.

[5] N. P. Padture, "In situ-toughened silicon carbide", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 2, pp. 519-523, 1994.

[6] E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza & F. Castro, "Liquid phase sintering of SiC with additions of Y₂O₃, Al₂O₃ and SiO₂", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 9, pp. 2895-2903, 2004.

[7] G. Magnani, L. Beaulardi & L. Pilotti, "Properties of liquid phase pressureless sintered silicon carbide obtained without sintering bed", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 9, pp. 1619-1627, 2005.

[8] J. Y. Lee & T. Hinoki, "Densification behavior of monolithic SiC fabricated by pressureless liquid phase sintering method", *Open Ceramics*, vol. 11 p. 100289, 2022.

[9] S. Sarva & S. Nemat-Nasser, "Dynamic compressive strength of silicon carbide under uniaxial compression", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 317, no. 1-2, pp. 140-144, 2001.

[10] T. Guo, Z. Liu, C. Yu, J. Ding, P. Yu & C. Deng, "Effect of pore structure evolution on mechanical properties and thermal conductivity of porous SiC-Mullite ceramics", *Ceramics International*, 2023.

[11] T. Charoonsuk, U. Sukkha, T. Kolodiaznyh & N. Vittayakorn, "Enhancing the densification of ceria ceramic at low temperature via the cold sintering assisted two-step sintering process", *Ceramics International*, vol. 44, pp. S54-S57, 2018.

[12] H. Dehghani, M. Khodaei, O. Yaghobizadeh, N. Ehsani, H. R. Baharvandi, S. H. N. Alhosseini & H. Javi, "The effect of AlN-Y₂O₃ compound on properties of pressureless sintered SiC ceramics-A review", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 95, p. 105420, 2021.

[13] A. Montón, F. Maury, G. Chevallier, C. Estournès, M. Ferrato & D. Grossin, "Densification of surface-modified silicon carbide powder by spark-plasma-sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, no. 15, pp. 7543-7551, 2021.

* در رطوبت ۷ درصد و فشار پرس بالای ۶۰ بار، بیشینه چگالی خام به دست می آید.

* در رطوبت ۷ درصد و زمان آسیاب ۱ ساعت و فشار پرس ۱۲۰ بار، مقاومت فشاری و هم چنین مقاومت خمشی در بیشینه حالت خود قرار دارد.

* با افزایش فشار پرس، خواص مکانیکی با توجه به متراکم تر شدن پودر، بهتر می شود؛ اما از یک حدی به بعد، ایجاد ریزترک های ناشی از افزایش بیش از حد فشار، می تواند موجب افت خواص مکانیکی شود.

* افزایش رطوبت نیز تا یک حدی موجب بهبود خواص مکانیکی و پرس پذیری می شود اما از یک حدی به بعد، با خشک شدن نمونه ها، رطوبت در فضای داخلی نمونه به صورت موک و حفره نمایان شده و موجب افت خواص می گردد.

* در خصوص زمان آسیاب نیز چنین برمی آید که اثر آن کمتر از رطوبت و فشار پرس است. هرچند افزایش بیش از حد زمان آسیاب نیز می تواند با برهم زدن دانه بندی و ریخت شناسی ذرات، منجر به افت خواص گردد

* با توجه به شرایط ساخت بهینه مورد اشاره در بند قبل، می توان نسبت به ساخت قطعات با ابعاد و کاربری های مختلف اقدام نموده و سپس جهت فراوری نهایی، قطعات به مرحله پخت گرم منتقل گردند. چنین نمونه ای بعد از پخت در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی گراد، دارای خواص مکانیکی مناسب (سختی ۲۵۶۸ HV، مدول ۴۲۳.۸۶ GPa، چقرمگی ۴.۳۵ MPa m^{1/2} و استحکام خمشی ۳۵۶ GPa) و چگالی ای در حدود ۹۷٪ مقدار نامی خواهد بود.

۵- مراجع

[1] J. Kriegesmann, "Processing of silicon carbide-based ceramics", 2014.

[2] S. Das, W. Ronan, H. Wadley & V. Deshpande, "Penetration of confined ceramics targets", *Extreme Mechanics Letters*, vol. 18, pp. 45-57, 2018.

[3] H. Liang, X. Yao, Z. Huang, Y. Zeng & B. Su, "Thermal shock behavior of pressureless liquid phase sintered SiC ceramics", *Ceramics International*, vol. 42, no. 7, pp. 8677-8683, 2016.

ceramic society, vol. 32, no. 16, pp. 4393-4400, 2012.

[23] X. Wang, X. Gao, Z. Zhang, L. Cheng, H. Ma & W. Yang, "Advances in modifications and high-temperature applications of silicon carbide ceramic matrix composites in aerospace: a focused review", Journal of the European Ceramic Society, vol. 41, no. 9, pp. 4671-4688, 2021.

[24] J. Zhang, D. Jiang, Q. Lin, Z. Chen & Z. Huang, "Properties of silicon carbide ceramics from gelcasting and pressureless sintering", Materials & Design (1980-2015), vol. 65, 12-16, 2015.

[25] M. Rączka, G. Górny, L. Stobierski & K. Rożniatowski, "Effect of carbon content on the microstructure and properties of silicon carbide-based sinters", Materials characterization, vol. 46, no. 2-3, pp. 245-249, 2001.

۶- پی نوشت

- [1] Solid or Liquid State Sintering
- [2] Trans Granular Fracture
- [3] Hexagonal
- [4] Eom et al
- [5] Pre Form
- [6] Pressureless Sintering
- [7] Whiskers
- [8] Yttrium Aluminum Garnet
- [9] Gomez et al
- [10] Inter Granular Phase
- [11] Magnani et al
- [12] Sarva & Nemat-Nasser
- [13] Guo et al
- [14] Charoonsuk et al
- [15] Montón et al
- [16] Beasock et al
- [17] Rahman et al
- [18] Barick et al
- [19] Moskovskikh et al
- [20] Spark Plasma Sintering
- [21] Petrus et al
- [22] Morphology
- [23] Zhang et al
- [24] Demirskyi et al
- [25] Flash Spark Plasma Sintering
- [26] Gubernat et al
- [27] Malinge et al
- [28] Wang et al
- [29] Zhang et al
- [30] Rączka et al
- [31] Fractional Design
- [32] Minitab

[14] D. Beasock, T. M. Stokes, A. El-Ghannam & T. Schmitz, "Effect of processing parameters on the microstructure and mechanical behavior of a silicon carbide-silica composite", Procedia Manufacturing, vol. 34, pp. 747-753, 2019.

[15] A. Rahman, A. Singh, S. P. Harimkar & R. P. Singh, "Mechanical characterization of fine grained silicon carbide consolidated using polymer pyrolysis and spark plasma sintering", Ceramics International, vol. 40, no. 8, pp. 12081-12091, 2014.

[16] P. Barick, D. Chakravarty, B. P. Saha, R. Mitra & S. V. Joshi, "Effect of pressure and temperature on densification, microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered silicon carbide processed with β -silicon carbide nanopowder and sintering additives", Ceramics International, vol. 42, no. 3, pp. 3836-3848, 2016.

[17] D. Moskovskikh, Y. Song, S. Rouvimov, A. Rogachev & A. Mukasyan, "Silicon carbide ceramics: Mechanical activation, combustion and spark plasma sintering", Ceramics International, vol. 42, no. 11, pp. 12686-12693, 2016.

[18] M. Petrus, J. Wozniak, A. Jastrzębska, M. Kostecki, T. Cygan & A. Olszyna, "The effect of the morphology of carbon used as a sintering aid on the sinterability of silicon carbide", Ceramics International, vol. 44, no. 6, pp. 7020-7025, 2018.

[19] N. L. Zhang, J. F. Yang, Y. C. Deng, B. Wang & P. Yin, "Preparation and properties of reaction bonded silicon carbide (RB-SiC) ceramics with high SiC percentage by two-step sintering using compound carbon sources", Ceramics International, vol. 45, no. 12, pp. 15715-15719, 2019.

[20] D. Demirskyi & O. Vasylykiv, "Hot-spots generation, exaggerated grain growth and mechanical performance of silicon carbide bulks consolidated by flash spark plasma sintering", Journal of Alloys and Compounds, vol. 691, pp. 466-473, 2017.

[21] A. Gubernat, L. Stobierski & P. Łabaj, "Microstructure and mechanical properties of silicon carbide pressureless sintered with oxide additives", Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, no. 2-3, pp. 781-789, 2007.

[22] A. Malinge, A. Coupé, Y. Le Petitcorps & R. Pailler, "Pressureless sintering of beta silicon carbide nanoparticles", Journal of the European

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

تأثیر خواص فیزیکی و مکانیکی صفحات پایه و پرنده در شکل فصل مشترک جوش‌های انفجاری

مقاله پژوهشی

حمید بختیاری^۱، محمدرضا خانزاده^{۲*}

۱- دکتر، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، کرج، ایران.

۲- دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، واحد مبارکه، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران.

*Khanzade@gmail.com

چکیده

این مطالعه تأثیر خواص فیزیکی و مکانیکی بر ریزساختار و جوش‌پذیری جوشکاری انفجاری را بررسی می‌کند. اتصال نمونه‌ها به روش موازی انجام شد. به منظور انجام بررسی آزمایشگاهی و بحث در مورد ریزساختار و نوع امواج فصل مشترک از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. همچنین برای بررسی تأثیر پارامترهای مواد مختلف فلزی بر شکل اتصال جوشکاری انفجاری از پارامتر عدم تطابق امپدانس^۱ (IMP) و فاکتور فصل مشترک موجی^۲ (WIF) استفاده شده است. در جفت‌های فلزی مورد بررسی، مشاهده شد که وقتی صفحه پرنده از صفحه پایه متراکم‌تر است، اختلاف چگالی قوی (ρ_R) بالاتر از ۳/۳ می‌تواند از تشکیل فصل مشترک موج‌دار جلوگیری کند. همچنین اگر دمای ذوب صفحه پرنده به طور قابل ملاحظه‌ای بالاتر از صفحه پایه باشد (T_R بالاتر از ۱/۶۰)، همین اتفاق رخ می‌دهد. نتایج برای WIF نیز نشان داد که با افزایش این فاکتور به مقدار بالاتر از ۵/۴۴، ظاهر فصل مشترک به صورت تخت می‌شود.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۱۱

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۱۰

کلید واژگان:

جوشکاری انفجاری

شکل فصل مشترک

IMP

WIF

The Effect of Physical and Mechanical Properties of the Base and Flyer Plates on the Shape of the Interface of Explosive Welds

Hamid Bakhtiari¹, Mohammadreza Khanzadeh^{2*}

1- Ph.D. Materials and Energy Research Center, Ceramics Research Institute, Karaj, Iran.

2- Associate Professor, Faculty of Engineering, Mobarakeh Branch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran.

* Khanzade@gmail.com

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Explosive Welding

Interface Morphology

IMP

WIF.

Abstract

This study examines the influence of physical and mechanical properties on the microstructure and weldability of explosive welding, specifically in the context of joining two metals with contrasting thermophysical properties. The parallel preparation was used for experimental group for explosive welding. Laboratory investigations utilized optical and scanning electron microscopes to explore the microstructure and interface wave patterns. The impedance mismatch parameter (IMP) and wave interface factor (WIF) were employed to analyze how different metal material properties affect the shape of explosive welding. In the studied metal pairs, it was observed that a substantial density difference (ρ_R greater than 3.3) can hinder the formation of a wavy interface when the flyer plate is denser than the base plate. Similarly, if the melting temperature of the flyer plate exceeds that of the base plate (T_R above 1.60), a similar effect is observed. Furthermore, the results for WIF indicated that increasing this factor beyond 5.44 results in a flat interface appearance.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Hamid Bakhtiari, Mohammadreza Khanzadeh. The Effect of Physical and Mechanical Properties of the Base and Flyer Plates on the Shape of the Interface of Explosive Welds, New Process in Material Engineering, 2025, 19(1), 33-43.

۱- مقدمه

پیشرفت‌های فعلی در فناوری‌های پیشرفته برای مواد جدید با خواص برتر مانند خوردگی، مقاومت در برابر سایش برای کاربردهای صنعتی مورد نیاز است؛ بنابراین، کارهای متعددی برای توسعه مواد جدید برای چنین اهدافی انجام شده است. جوشکاری انفجاری به دلیل قابلیت اتصال مستقیم به طیف گسترده‌ای از ترکیبات مشابه و غیرمشابه از فلزات که با هیچ تکنیک دیگری نمی‌توانند به یکدیگر متصل شوند، شناخته شده است. علاوه بر این، این فرآیند به دلیل توانایی آن در توزیع چگالی انرژی بالا از طریق انفجار، قادر به پیوستن به سطوح بالای سطح است. تاکنون فلزات مشابه (فولاد به فولاد [۱]، مس به مس [۲]، آلومینیوم به آلومینیوم [۳])، فلزات غیرمشابه مانند فولاد و آلومینیوم [۴]، فولاد و تیتانیوم [۵]، فیلم نیکل و آلیاژهای آلومینیوم [۶]، آهن و مس [۷]، آلومینیوم و منیزیم [۸]، تیتانیوم و فولاد [۹] و آلومینیوم به تیتانیوم [۱۰] با موفقیت توسط این فرآیند روکش شده‌اند.

جوشکاری انفجاری روشی است که در آن از انرژی کنترل شده یک ماده منفجره استفاده می‌شود تا سطوح جوش شوند که نسبت به هم در فاصله توقف معینی قرار گرفته‌اند با سرعت بالایی به یکدیگر نزدیک شده و به هم برخورد کنند [۱۱]. در اثر برخورد دو سطح به یکدیگر، میدان خمیری موضعی در فصل مشترک اتصال ایجاد می‌شود و در اثر فشار برخوردی بالا، درجه حرارت افزایش می‌یابد. همچنین یک جت جهنده با سرعت بالا از دو سطح اتصال تشکیل شده که موجب ایجاد سطوح اتصالی تمیز در فصل مشترک جوشکاری و حذف آلودگی‌های سطحی می‌شود، تشکیل این جت از شرایط اساسی ایجاد پیوند مناسب در جوشکاری انفجاری است [۱۲-۱۳]. از فرآیند جوشکاری انفجاری می‌توان جهت اتصال دهی چندلایه فلزات که عمدتاً جهت جلوگیری از خوردگی، بهبود کیفیت انتقال حرارت، افزایش مقاومت در برابر تنش‌های اعمالی، بهبود خواص الکتریکی و نیز بهبود خواص سایشی سطح ایجاد می‌شود، استفاده کرد [۱۴]. این فرآیند در صنایعی مانند صنایع تولید نیروگاهی، ساخت مخازن تحت فشار و مبدل‌های حرارتی و نیز صنایع کشتی‌سازی کاربرد دارد [۱۵].

یکی از مزایای عمده روش جوشکاری انفجاری همانند روش‌های دیگر جوشکاری حالت جامد، توانایی و قابلیت جوشکاری آلیاژها و فلزات غیر هم‌جنس است که ممکن است به دلیل اختلاف در میزان درجه حرارت ذوب و امکان ایجاد ترکیبات بین فلزی مضر، نتواند با روش‌های جوشکاری ذوبی به یکدیگر اتصال یابند. مشکلات متالورژیکی بسیاری در فرآیندهای جوشکاری ذوبی وجود دارد و در مقایسه با آن روش‌ها، جوشکاری انفجاری دارای مشکلات متالورژیکی کمتری است؛ اما با این وجود نیز برخی مشکلات مهم متالورژیکی در جوشکاری انفجاری امکان به وجود آمدن دارد [۱۶].

ساختارهای ایجاد شده در فصل مشترک یک جوش انفجاری می‌تواند تابع نوع طراحی جوش بوده و تحت شرایط طراحی‌های متفاوت تغییر نماید. طبیعت ساختار فصل مشترک جوشکاری بستگی به میزان بار انفجاری، خصوصیات مواد منفجره مورد استفاده، تنظیمات آزمایشی، ضخامت صفحه پرندۀ و خواص صفحات پرندۀ و پایه دارد [۱۶].

یکی از مشکلات اساسی که در زمینه جوشکاری انفجاری وجود دارد، عدم ارائه یک مدل تئوری جامع در زمینه تشریح مکانیزم ایجاد اتصال و تشکیل امواج در فصل مشترک اتصال است که به کمک آن بتوان ساختارها و نوع مورفولوژی‌های تشکیل شده در فصل مشترک حاصل از اتصال را به طور کامل و صحیح توجیه نمود. ارائه یک چنین مدلی ابزاری قدرتمند جهت کنترل مورفولوژی فصل مشترک در کنار فرآیند جوشکاری فراهم می‌آورد [۱۶-۱۷].

مکانیزم‌های گوناگونی جهت توصیف فرآیند جوشکاری انفجاری در مراحل اولیه گسترش آن ارائه گردید. بعضی از محققین این فرآیند را اساساً یک فرآیند جوش ذوبی در نظر گرفته‌اند که در آن اضمحلال و تبدیل انرژی جنبشی در فصل مشترک اتصال به عنوان عاملی در جهت ایجاد حرارت کافی به منظور ذوب دوجانبه در سرتاسر فصل مشترک و نفوذ عناصر تشکیل دهنده از طریق لایه‌های مذاب تشکیل یافته، در نظر گرفته می‌شود. محققان دیگری مانند کراسلند ویلیامز^۳ [۱۸]، این فرآیند را اساساً جزو فرآیند جوشکاری

را بررسی می‌کند. تمرکز بر شکل فصل مشترک جوش‌های انفجاری بوده و پارامترهای عدم تطابق امپدانس و ضریب واسط شکل موج را تحلیل می‌کند. این پارامترها برای درک بهتر عملکرد ویژگی‌های جوش‌های انفجاری بسیار مهم هستند.

۲- مواد و روش‌ها

اتصال نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش که در مطالعات قبلی انجام و چاپ شده است به روش جوشکاری انفجاری و به صورت چیدمان موازی مستقر در سکوی بتنی و لایه بافر (شن نرم) انجام گرفته است. شکل (۱) نحوه تنظیم اولیه صفحات برای جوشکاری انفجاری را نشان می‌دهد. در این حالت دو صفحه یکی به عنوان صفحه پایه و دیگری به عنوان صفحه پرنده تحت فاصله توقف قرار داده شده‌اند. برای اتصال آن‌ها از ماده منفجره آماتول^۶ ۹۵/۵ با ترکیب تری نیترو تولوئن^۷، ۵ درصد و نیترات آمونیوم ۹۵ درصد استفاده شده است. چگالی مواد منفجره ۰/۸۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب با دانه‌بندی ۲۰۰ میکرومتر بوده که در داخل یک جعبه از جنس چوب بالای صفحه پرنده قرار داده شدند. همچنین به منظور آنکه در حین انفجار به قطعه آسیب نرسد بین صفحه پرنده و ماده منفجره از یک حائل^۸ یا ضربه گیر (ورق لاستیکی پلی-اتیلن یا پوست ضخیمی از رنگ) استفاده شد است تا ماده منفجره در تماس مستقیم با قطعه نباشد. قبل از انجام جوشکاری نیز سطوح تمام نمونه‌ها با استفاده از محلول استون تمیزکاری شدند. برای مشاهده اطلاعات بیشتر در مورد فاصله توقف و بار انفجاری برای اتصال نمونه‌ها می‌توانید منابع ۲۷ تا ۳۴ را مطالعه کنید.

به منظور انجام بررسی و بحث در مورد ریزساختار و نوع امواج فصل مشترک از تصاویر میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی‌های مختلف استفاده شده است. همچنین برای بررسی تأثیر پارامترهای مواد مختلف فلزی بر شکل اتصال جوشکاری انفجاری از پارامتر عدم تطابق امپدانس (IMP) و فاکتور فصل مشترک موجی شکل (WIF) استفاده شده است.

فشاری تقسیم‌بندی نموده‌اند. به طوری که اتصال تحت تغییر فرم‌ها و کرنش‌های پلاستیکی شدید در فصل مشترک و متعاقباً وقوع پدیده نفوذ حالت جامد تحت اثر فشارهای بالا و در مدت زمان کافی ایجاد می‌شود.

مکانیزم متفاوتی توسط هامر اشمیت و کری^۵ [۱۹]، ارائه شده که در آن فرآیند تشکیل اتصال انفجاری به صورت یک فرآیند ذوبی می‌باشد. به طوری که در حین فرآیند فصل مشترک اتصال برای مدت چند میکروثانیه به دمای بسیار بالاتر از نقطه ذوب دو قطعه رسیده و به دنبال آن تحت سرعت سرمایش بالا، در حدود ۱۰^۵ درجه کلوین بر ثانیه قرار می‌گیرد. این امر منجر به تشکیل دانه‌های بسیار ریز در فصل مشترک اتصال خواهد شد.

نکته قابل ذکر این است که تنوع در امواج وجود دارد؛ بنابراین، این امکان نیز هست که هریک از مکانیزم‌های پیشنهادی فقط بتوانند یک مکانیزم را توصیف نمایند؛ لذا به منظور رسیدن به مکانیزمی که قادر باشد انواع متعدد موج را در فصل مشترک تحلیل نماید نیاز به بررسی بیشتر در مکانیک سیال ناحیه برخورد، دارد [۲۰].

جوشکاری انفجاری یک روش مؤثر برای اتصال فلزات غیرمشابه با ابعاد بزرگ بدون نیاز به حرارت است. تفاوت در چگالی، رسانایی حرارتی و دمای ذوب بین صفحه پرنده و صفحه پایه ممکن است مانع جوشکاری شود و موضوع مهم تحقیق باشد. چگالی مواد در مرحله برخورد نقش مهمی دارد و با افزایش فشار، رفتار سیال مانند (تشکیل موج و جت) رخ می‌دهد و تقارن در سطح مشترک از بین می‌رود. پرداختن به موضوعات مرتبط با توسعه فرآیند برای افزایش حجم دانش در رابطه با جوشکاری غیرمشابه مواد با خواص فیزیکی و مکانیکی مختلف ضروری است.

هدف این تحقیق تجزیه و تحلیل پدیده‌های فرآیند جوشکاری انفجاری در اتصال مواد با تضادهای قابل توجه در خواص ترموفیزیکی، فیزیکی و مکانیکی است تا عوامل کنترل‌کننده اصلی بر ریزساختار فصل مشترک ویژگی‌های مشابه و غیرمشابه را بهتر درک کنیم. این کار تأثیر خواص گفته شده بر جوشکاری انفجاری را مورد بحث قرار می‌دهد و جنبه‌هایی مانند جوش‌پذیری و مورفولوژی سطحی/موجی

رفتار و شکل فصل مشترک مؤثر باشد. عدم تطابق بالای امپدانس‌ها مابین مواد می‌تواند باعث مقادیر بالاتری از موج شوک برگشتی باشد. در نتیجه اختلاف امپدانس‌ها می‌تواند به‌طور مؤثری روی رفتار موج شوک در فصل مشترک تأثیرگذار باشد. پارامتر عدم تطابق امپدانس از طریق رابطه‌های ۲ تا ۵ محاسبه می‌شود [۲۲-۲۳].

$$Z_{ratio} = \frac{Z_{flyer}}{Z_{base}} = \frac{\rho_{flyer}}{\rho_{base}} \times \frac{C_{b\ flyer}}{C_{b\ base}} \quad (2)$$

$$C_b = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (3)$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (4)$$

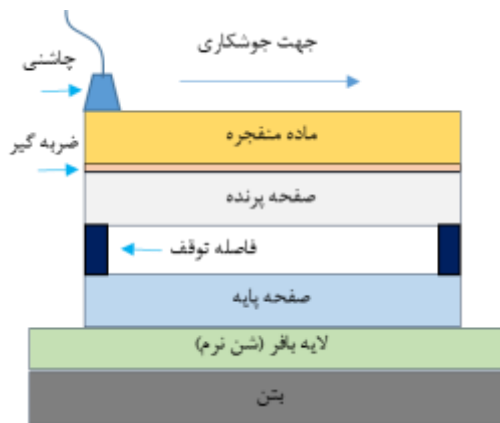
$$IMP = |1 - Z_{ratio}| \quad (5)$$

در این رابطه‌ها، Z امپدانس، ρ چگالی، C_b سرعت صوت در ماده (ms^{-1})، K مدول حجمی، E مدول ینگ و ν نسبت پواسون است. محاسبه فاکتور IMP در تشخیص رفتار فصل مشترک بسیار مهم است. در جوش‌های هم‌جنس فاکتور IMP برابر صفر خواهد بود و هرچه این مقدار از ۱ بزرگ‌تر شود عدم تطابق امپدانس زیاد شده و موج‌ها تمایل به خم شدن بیشتر دارند [۲۲]. به‌منظور بررسی بیشتر تأثیر دو ویژگی فیزیکی چگالی و دمای ذوب با توجه به (رابطه ۶)، نسبت چگالی (ρ_R) و نسبت دمای ذوب (T_R) در یکدیگر ضرب می‌شوند و فاکتور فصل مشترک موجی شکل (WIF) نامیده می‌شود.

$$WIF = \frac{\rho_{flyer}}{\rho_{base}} \times \frac{T_{flyer}}{T_{base}} = \rho_R \times T_R \quad (6)$$

در جدول (۱) پارامترهای موردنیاز برای محاسبه IMP و WIF نشان شده است.

جدول (۱): پارامترهای موردنیاز برای محاسبه مقادیر IMP ، WIF



شکل (۱): سیستم تنظیم موازی آزمون‌های جوشکاری.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- فاکتورهای IMP و WIF

در فرآیند جوشکاری انفجاری، اتصالات موجی شکل معمولاً استحکام پیوند بالایی را به دست می‌آورند. هنگامی که سرعت نقطه برخورد V_c کوچک‌تر از مقدار معینی باشد، ناحیه پیوند به‌جای یک فصل مشترک موجی، یک فصل مشترک خطی است. محققان در گزارش‌های خود نشان دادند که سرعت به خواص فلزاتی که باید جوش داده شوند بستگی دارد. بر اساس تئوری دینامیک سیالات، سرعت نقطه برخورد V_c را می‌توان تابعی از سختی و چگالی دو فلز توصیف کرد (رابطه ۱) [۲۱].

$$R_e = \frac{(\rho_f + \rho_p)V_c^2}{2(H_f + H_p)} \quad (1)$$

هنگامی که پیکربندی جوش انفجاری نامتقارن است، عدد رینولدز (R_e) حدود ۸/۰ تا ۱۳/۰ است. در این رابطه ρ_f و ρ_p به ترتیب چگالی صفحه پرندۀ و صفحه پایه هستند و H_f و H_p به ترتیب سختی و یک‌کُز آنها هستند. بر اساس تحلیل‌های ارائه شده، انتقال از فصل مشترک موجی به غیر موجی برای بیشتر فلزها در $R_e = 10/6$ رخ می‌دهد که این مقدار در آزمایش‌های مختلف تأیید شده است [۲۱].

امپدانس مواد می‌تواند به مقاومت در برابر انتشار سرعت موج شوک در بدنه اطلاق گردد. امپدانس شوک (Z) می‌تواند بر اساس چگالی و سرعت انتشار صوت در ماده محاسبه گردد. نسبت امپدانس‌ها بین صفحه پرندۀ و صفحه پایه می‌تواند بر

پدیده‌های سطحی که امواج را شکل می‌دهند تأثیر بگذارد. موج همیشه ماده‌ای با چگالی و امپدانس بالاتر است. این تفاوت‌های مورفولوژیکی احتمالاً مربوط به نحوه انتقال یا انعکاس امواج ضربه‌ای در سطح مشترک است. فیزیک پشت این پدیده‌ها پیچیده است و ممکن است ویژگی‌های دیگری وجود داشته باشد که بر شکل موج‌ها تأثیر بگذارد؛ بنابراین، این جنبه باید به‌صراحت برای جزئیات بیشتر مورد مطالعه قرار گیرد [۲۴-۲۶].

جدول (۲) مقادیر IMP را به ترتیب نزولی از بالاترین به کمترین نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش فاکتور IMP، عدم تطابق امپدانس افزایش می‌یابد و امواج تمایل به خمیدگی بیشتری دارند. شکل (۲) نتایج جدول (۲) را به‌صورت گرافیکی نشان می‌دهد. نتایج به‌وضوح اتصال‌های انفجاری انجام شده را به دو گروه امواج خمیده و امواج معمولی تقسیم می‌کنند. لازم به ذکر است که پارامترهای جوشکاری نیز تأثیر قابل توجهی بر سطح مشترک جوش دارند و می‌توانند ظاهر نشدن امواج یا حتی تشدید شکل موج را تعیین کنند. برخی از مهم‌ترین این پارامترها عبارت‌اند از:

الف) سرعت ضربه یا سرعت برخورد

ب) سرعت پیشروی نقطه برخورد

ج) سرعت انفجار ماده منفجره

پ) زاویه دینامیکی برخورد

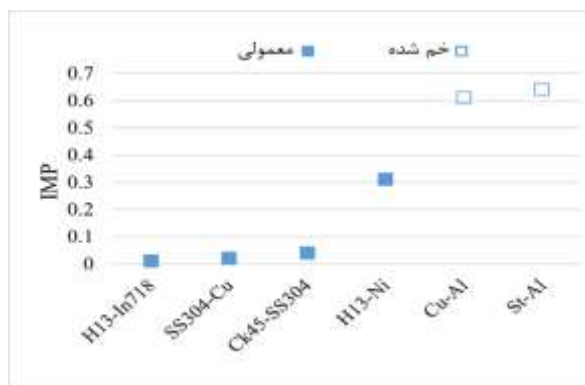
ه) انرژی ضربه

آ	نقطه ذوب (°C)	$Z (kg m^{-2} s^{-1} \times 10^4)$	ترتیب صوت (m/s)	چگالی (kg/m ³)	جدول باتک	چگالی (kg/m ³)	جدول حجمی
Al	۶۶۰	۱۳/۵	۵۰۰	۳۵	۷۰	۲۷۰	۷
Cu	۱۰۸۳	۳۴/۰	۳۸۱	۳۴	۱۲۸	۸۹۳	۱۴۰
SS304	۱۴۵۰	۳۴/۷	۴۳۴	۳۰	۲۰۴	۸۰۰	۱۵۱
Ck45	۱۴۵۰	۳۵/۸	۴۵۵	۲۹	۲۰۲	۷۸۷	۱۶۳
St 321	۱۴۲۵	۳۴/۹	۴۳۵	۲۷	۲۰۵	۸۰۲	۱۵۲
In 718	۱۳۳۶	۳۳/۵	۴۰۹	۳۵	۲۰۰	۸۱۹	۱۳۷
H13	۱۴۲۷	۳۳/۲	۴۲۱	۳۰	۲۱۰	۷۸۷	۱۴۰
Ni	۱۴۵۰	۴۳/۶	۴۹۰	۳۱	۲۰۰	۸۹۰	۱۸۰
St	۱۵۴۰	۳۷/۷	۴۸۰	۳۰	۲۰۵	۷۸۵	۱۵۲

ناپایداری در فصل مشترک دو جریان موازی با سرعت نسبی بین یکدیگر به‌عنوان یکی از مکانیسم‌های تشکیل موج در جوشکاری انفجاری پذیرفته شده است. این امر باعث ایجاد تغییرات موضعی در فشار می‌شود که منجر به ایجاد گردابه‌ها در سطح مشترک اتصال می‌شود. جریان مواد این گرداب‌ها را به حرکت درمی‌آورد. در ادامه مکانیسم، آن‌ها به یک گرداب ناپایدار تبدیل می‌شوند و به‌صورت مارپیچی، می‌پیچند [۲۳-۲۴]. این واقعیت که تفاوت عدم امپدانس بین مواد ممکن است بر مسیر موج ضربه، رفتار و توزیع در سطح مشترک تأثیر بگذارد، نشانه‌ای از این است که می‌تواند بر

جدول (۲): مقدار IMP محاسبه شده برای اتصال‌های مختلف.

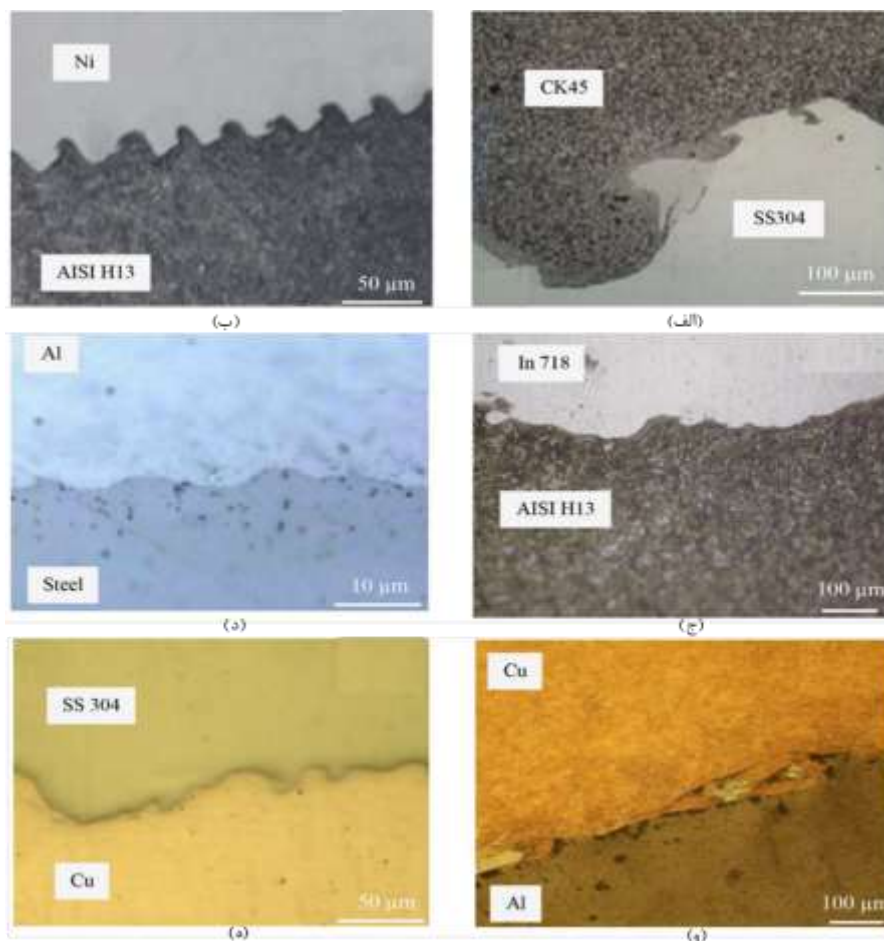
کد نمونه	ترکیب		Z (kg m ⁻² s ⁻¹ × 10 ⁶)		Z _{ratio}	IMP	نوع موج	مرجع
	پرنده	پایه	پرنده	پایه				
۱	SS304	CK45	۳۴/۷	۳۵/۸	۰/۹۶	۰/۰۴	معمولی	[۲۷]
۲	Ni	H13	۴۳/۶	۳۳/۲	۱/۳۱	۰/۳۱	معمولی	[۲۸]
۳	In 718	H13	۳۳/۵	۳۳/۲	۱/۰۱	۰/۰۱	معمولی	[۲۹]
۴	Al	St	۱۳/۵	۳۷/۷	۰/۳۶	۰/۶۴	خم شده	[۳۰]
۵	Al	Cu	۱۳/۵	۳۴/۰	۰/۳۹	۰/۶۱	خم شده	[۳۱]
۶	Cu	SS304	۳۴/۰	۳۴/۷	۰/۹۸	۰/۰۲	معمولی	[۳۲]



شکل (۲): پارامتر عدم تطابق امپدانس (IMP) برای ترکیبات مختلف جوش‌های غیر مشابه.

تصاویر شامل دو گروه می‌باشند: یک گروه دارای فصل مشترک با امواج خم شده (موجی شکل) و گروه دیگر دارای فصل مشترک با امواج معمولی هستند.

در شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ نوری مربوط به اتصالات جوشکاری انفجاری اشاره شده در جدول (۲) نشان داده شده است. در این شکل نیز همان‌طور که مشخص است.



شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ نوری فصل مشترک‌های جوشکاری انفجاری مربوط به نمونه‌های جدول (۲): الف تا ه به ترتیب تصاویر نمونه‌های ۱ تا ۶.

فصل مشترک در جوشکاری انفجاری تحت تأثیر چندین جنبه به هم پیوسته است که تجزیه و تحلیل آن را بسیار مهم می‌کند. علاوه بر پارامترهای جوشکاری، خصوصیات

فیزیکی نیز از اهمیت بالایی برخوردار هستند؛ زیرا تقریباً بر هر جنبه‌ای از به دست آوردن مورفولوژی فصل مشترک و کیفیت جوش تأثیر می‌گذارند. چگالی مستقیماً بر انرژی جنبشی حاصل، هدایت حرارتی بر توزیع دما و دمای ذوب بر تغییر شکل، حضور ذوب و تشکیل فازهای بین فلزی در سطح مشترک تأثیر می‌گذارند. این عوامل به هم پیوسته بر انرژی منتقل شده به فرآیند، تغییر شکل، انتقال حرارت، برهم کنش متالورژیکی و در نتیجه مورفولوژی نهایی و کیفیت کلی جوش تأثیر می‌گذارند. یکی از راه‌های تجزیه و تحلیل این اثرات، ارتباط دادن خواص فیزیکی به مشاهدات تجربی برای بررسی تغییرات در نتایجی است که ممکن است به یکی از ویژگی‌ها مرتبط باشد [۲۲-۲۳]. محققان ادعا می‌کنند که در جوشکاری انفجاری هر چه اختلاف بین چگالی دو جزء بیشتر باشد، اتصال دشوارتر می‌شود [۲۰ و ۲۵].

تفاوت در چگالی و دمای ذوب بین صفحه پرنده و صفحه پایه ممکن است باعث تغییر مورفولوژی سطح مشترک شود. جدول (۳) همبستگی احتمالی بین خواص فیزیکی و مورفولوژی‌های فصل مشترک برخی جوش‌های انفجاری غیرمشابه را از طریق فاکتور فصل مشترک موجی شکل نشان می‌دهد. همان‌طور که قبلاً اشاره شد بر اساس رابطه (۵) قابل محاسبه است و از ضرب نسبت چگالی‌ها (ρ_r) و نسبت دمای ذوب (T_r) به دست می‌آید.

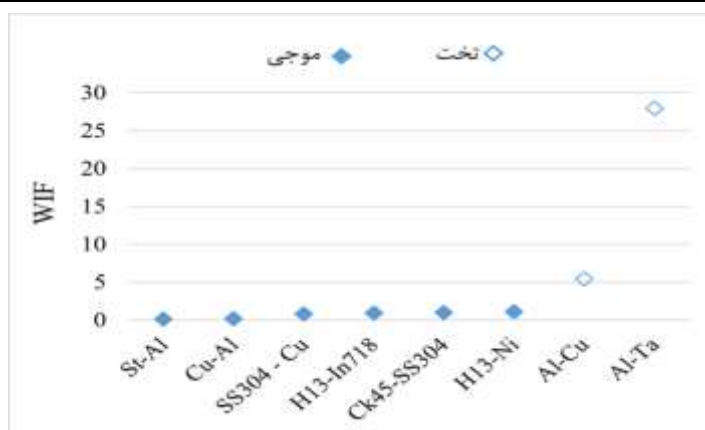
وقتی صفحه پرنده چگال‌تر از صفحه پایه و دارای نقطه ذوب بالاتر باشد، بالای یک حد نسبی معین، اختلاف مابین چگالی و نقطه ذوب جلوی شکل‌گیری امواج در فصل مشترک را می‌گیرد [۲۳ و ۲۶].

جدول (۳): مقدار فاکتور فصل مشترک موجی شکل (WIF)، محاسبه شده برای اتصال‌های مختلف.

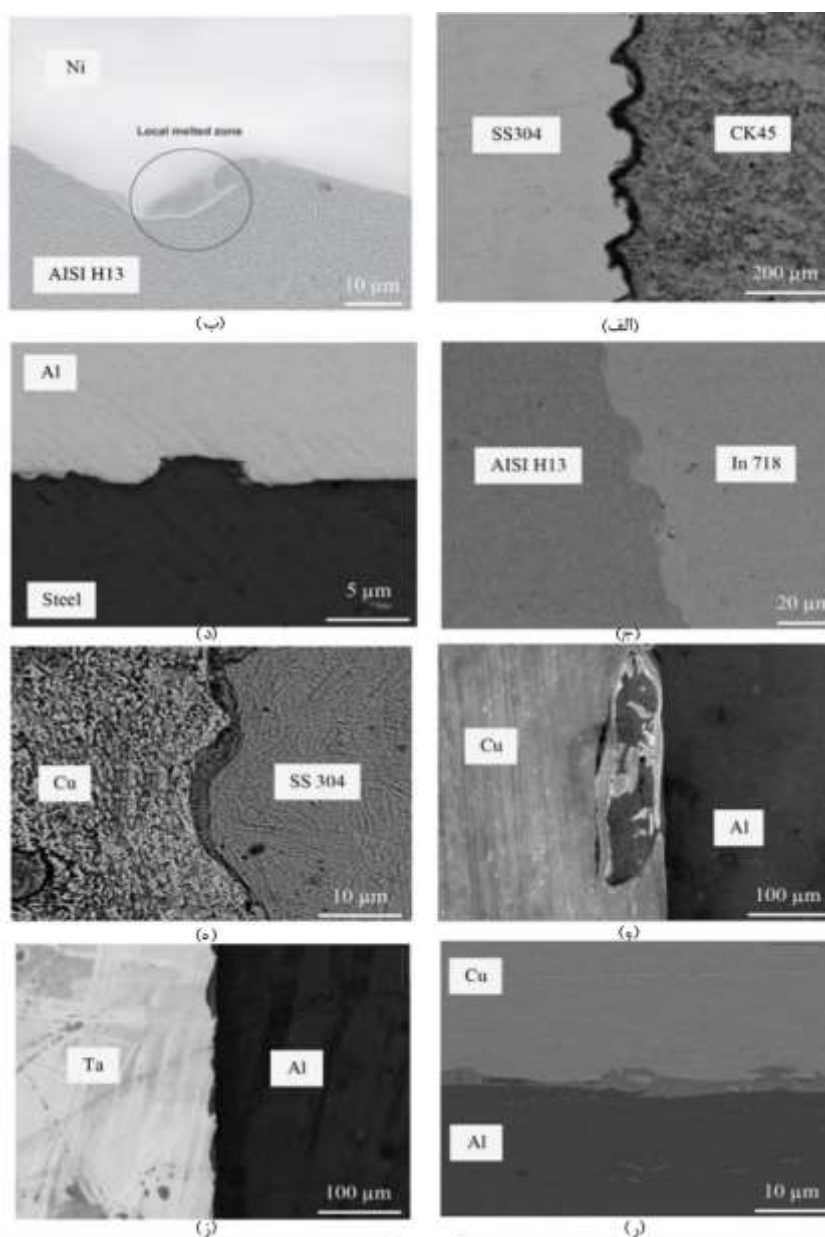
کد نمونه	ترکیب		Density (g/cm^3)		Density ratio " ρ_r "	Melting temp. ($^{\circ}\text{C}$)		Melting temp. ratio " T_r "	WIF	شکل فصل مشترک	مرجع
	پایه	پرنده	پایه	پرنده		پایه	پرنده				
۱	SS304	CK45	۸/۰۰	۷/۸۷	۱/۰	۱۴۵۰	۱۴۹۵	۰/۹۶	۰/۹۶	موجی	[۲۷]
۲	Ni	H13	۸/۹۰	۷/۸۷	۱/۱	۱۴۵۵	۱۴۲۷	۱/۰۱	۱/۱۱	موجی	[۲۸]
۳	In 718	H13	۸/۱۹	۷/۸۷	۱/۰	۱۳۳۶	۱۴۲۷	۰/۹۳	۰/۹۳	موجی	[۲۹]
۴	Al	St	۲/۷۰	۷/۸۵	۰/۳	۶۶۰	۱۵۴۰	۰/۴۲	۰/۱۴	موجی	[۳۰]
۵	Al	Cu	۲/۷۰	۸/۹۳	۰/۳	۶۶۰	۱۰۸۳	۰/۶۰	۰/۱۸	موجی	[۳۱]
۶	Cu	SS304	۸/۹۳	۸/۰۰	۱/۱	۱۰۸۳	۱۴۵۰	۰/۷۴	۰/۸۱	موجی	[۳۲]
۷	Cu	Al	۸/۹۳	۲/۷۰	۳/۳	۱۰۸۳	۶۶۰	۱/۶۰	۵/۴۴	تخت	[۳۳]
۸	Ta	Al	۱۶/۶۰	۲/۷۰	۶/۱	۲۹۹۶	۶۶۰	۴/۵۳	۲۷/۹۱	تخت	[۳۴]

شکل‌های (۴) و (۵) به ترتیب نمودار فاکتور فصل مشترک موجی شکل و تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها با

فصل مشترک موجی و تخت در اتصال‌های مختلف جوشکاری انفجاری را نشان می‌دهند.



شکل (۴): فاکتور فصل مشترک موجی شکل (WIF) برای ترکیبات مختلف جوش‌های غیر مشابه.



شکل (۵): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فصل مشترک موجی و تخت جوشکاری انفجاری مربوط به نمونه‌های جدول (۳): الف تا ز به ترتیب

تصاویر نمونه‌های ۱ تا ۸

در این تحقیق تأثیر خواص فیزیکی و مکانیکی فلزات پایه و پرنده بر مورفولوژی فصل مشترک جوش‌های انفجاری مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر به دست آمد:

۱- مورفولوژی فصل مشترک اتصال به شدت تحت تأثیر خواص فیزیکی و مکانیکی صفحه پرنده و صفحه پایه است.
۲- نتایج نشان می‌دهد که شکل امواج تحت تأثیر عدم تطابق امپدانس ضربه مواد جوش داده شده است. پارامتر عدم تطابق امپدانس (IMP) ثابت کرد که یک روش قانع کننده برای به‌منظور تخمین تمایل به تشکیل امواج صاف یا امواج موجی شکل است.

۳- مشخص شد که جوش‌پذیری جفت‌های غیر مشابه به شدت تحت تأثیر خواص فیزیکی مواد است، اما بیشتر به عدم تطابق ویژگی‌های موادی که جوش داده می‌شوند بستگی دارد تا ارزش خود خواص. هنگامی که تفاوت قابل توجهی در هدایت حرارتی بین صفحه پرنده و صفحه پایه وجود دارد، جوش‌پذیری آن جفت مواد اغلب ضعیف است.

۴- مشخص شد که وقتی صفحه پرنده از صفحه پایه متراکم‌تر است، اختلاف چگالی قوی (ρ_R بالاتر از $3/3$) می‌تواند از تشکیل یک فصل مشترک موج‌دار جلوگیری کند. همچنین اگر دمای ذوب صفحه پرنده به‌طور قابل ملاحظه‌ای بالاتر از صفحه پایه باشد (T_R بالاتر از $1/60$)، همین اتفاق رخ می‌دهد.
۵- نتایج محاسبه شده برای WIF نشان داد که با افزایش این فاکتور به مقدار بالاتر از $5/44$ ، ظاهر فصل مشترک به‌صورت تخت می‌شود.

۵- مراجع

- [1] C. G. Shi, W. A. N. G. L. S. Yu, Zhao, H. B. Hou & Y. H. Ge, "Detonation mechanism in double vertical explosive welding of stainless steel/steel", Journal of Iron and Steel Research, International, vol. 22, pp. 949-953, 2015.
- [2] D. Ji & G. Wei, "MD Simulation of diffusion behaviors in collision welding processes of Al-Cu, Al-Al, Cu-Cu", Computers, Materials & Continua, vol. 79, 2024.
- [3] P. Kumar, M. Singh, S. Saravanan, S. Kumari, S. K. Ghosh, J. D. Barma, R. B. Meitei & A. Biswas, "Study of explosive welding of Al 5052 and Al 1100

همان‌طور که در شکل (۵) مشخص است با افزایش مقدار WIF فصل مشترک به‌صورت تخت تمایل پیدا می‌کند و برعکس با کاهش مقدار WIF شکل فصل مشترک به‌صورت موجی می‌شود؛ بنابراین، ممکن است که تفاوت در چگالی و دمای ذوب بین صفحه پرنده و صفحه پایه، مورفولوژی سطح مشترک را تحت تأثیر قرار دهد. علی‌رغم اینکه جوش‌های با خط اتصال مستقیم همیشه دارای صفحه پرنده با چگالی و دمای ذوب بالاتر از صفحه پایه هستند، جوش‌های انفجاری با مقدار برعکس دمای ذوب وجود دارند که منجر به ایجاد خطوط پیوند صاف نمی‌شوند. برای مثال مقایسه داده‌های اتصال مس (صفحه پرنده) / آلومینیوم (صفحه پایه) و اتصال آلومینیوم (صفحه پرنده) / مس (صفحه پایه) در جدول (۳) و شکل‌های (۴) و (۵) این نکته را نشان می‌دهد. با این حال، نسبت بین تراکم صفحه پرنده و صفحه پایه در جوش‌های موج همیشه برابر یا کمتر از $1/11$ بود. برای دمای ذوب، نسبت همیشه زیر $1/1$ بود.

مشاهده می‌شود که بین جوش‌هایی که فصل مشترک صافی (WIF بالاتر) و جوش‌هایی که فصل مشترک موج‌دارند (WIF پایین)، تفاوت واضحی وجود دارد. تجزیه و تحلیل موجود در شکل (۵) محدودیت‌هایی دارد؛ زیرا از اطلاعات تحقیقات متنوعی استفاده شده است. با این حال، نتایج این تحقیق رویکرد جالبی را پیشنهاد می‌دهند و قادر به پیش‌بینی مورفولوژی فصل مشترک هستند. همچنین به درک بهتر از دلایلی که باعث می‌شود ناحیه اتصال در برخی موارد موج‌دار و در دیگر موارد صاف باشد، کمک می‌کنند. ضریب فصل مشترک جوش به‌طور مستقیم نشان نمی‌دهد که فصل مشترک اتصال موجی یا صاف خواهد بود، بلکه نشان‌دهنده امکان وجود خط اتصال موجی شکل است. به عبارت دیگر، بالاتر از یک مقدار مشخص و حتی با استفاده از پارامترهای مناسب جوش، جوش موج‌دار نخواهد بود و به‌طور معکوس، با مقداری کمتر از آن ممکن است فصل مشترک اتصال موج‌دار یا صاف باشد و این به پارامترهای جوشکاری بستگی دارد.

۴- نتیجه‌گیری

سه لایه ضخیم AlMg5-Al-Steel "مجله علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۳، ص ۱-۱۱، ۱۳۹۴.

[12] S. Saravanan "An experimental investigation on the explosive plugging of similar and dissimilar steel tubes", *Welding International*, vol. 38, pp. 128-39, 2024.

[13] H. Zhang, K. Jiao, J. L. Zhang & J. Li, "Microstructure and mechanical properties investigations of copper-steel composite fabricated by explosive welding", *Materials Science and Engineering, Proc. Conf.*, 731, 278–287, 2018.

[14] V. T. Nguyen, V. T. Nhu & X. T. Vo, "Explosive weld joint characteristics of copper-tantalum via simulation", *Computers in Biology and Medicine*, vol. 174, pp. 108471, 2024.10.1016/j.compbiomed.2024.108471.

[15] Z. Nyikes & T. Anna Kovács, "Experimental study of the explosive welding process applicability for train weight decreasing", *Transportation Research Procedia*, vol. 63, pp. 2523-2528, 2022.

[16] M. Wang, J. Hu, K. Li, N. Luo, X. Li, X. Chen & Z. Chen, "Study on the relationship between interface morphology and mechanical properties of explosive welded titanium/duplex stainless steel", *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 19, pp. 1-20, 2024.

[17] Gh. Khalaj & A. Fadaei, "Effect of post weld heat treatment on the structure and mechanical properties of explosive welding of austenitic steel 321 - aluminum 1050 – aluminum 5083", *Journal of Welding Science and Technology of Iran*, vol. 9, pp. 102-112, 2023.

[18] B. Crossland & J. D. Williams, "Explosive welding", *Metall*, vol. 15, pp. 79-100, 1970.

[19] M. Hammerschmidt & H. Kreye, "Microstructure and bonding mechanism in explosive welding", In: Meyers, M.A. Murr, L.E. (eds) *Shock Waves and High-Strain-Rate Phenomena in Metals*. Springer, Boston, MA. 1981.

[20] A. S. Bahrani, "The mechanics of wave formation in explosive welding", *Mathematical and Physical Sciences*, vol. 296, pp. 123–36, 2023.

[21] B. B. Sherpa, M. Yu, D. Inao, S. Tanaka & K. Hokamoto, "Explosive welding of aluminum and cast iron for potential transportation and structural applications", *Advanced Engineering Materials*, vol. 26, pp. 2301389, 2024.

with stainless steel wire mesh interlayer", *Materials Today: Proceedings*, 2023.

[۴] ح. بختیاری، م. ر. خانزاده قره شیران و س. ع. ا. اکبری موسوی، "تأثیر عملیات حرارتی بر روی ریزساختار، سختی و استحکام فصل مشترک جوش انفجاری فولاد زنگ نزن ۳۲۱ به آلومینیم ۱۲۳۰" *مجله علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۴، ص ۲۷-۴۱، ۱۳۹۳.*

[5] D. Rozumek & G. Kwiatkowski, "The influence of heat treatment parameters on the cracks growth under cyclic bending in St-Ti clad obtained by explosive welding", *Metals*, vol. 9, pp. 338-352, 2019.

[6] I. Kwiecien, P. Bobrowski, M. Janusz-Skuza, A. Wierzbicka-Miernik, A. Tarasek, Z. Szulc & J. Wojewoda-Budka, "Interface characterization of ni/al bimetallic explosively welded plate manufactured with application of exceptionally high detonation speed", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 29, pp. 6286-6294, 2020.

[۷] ع. ابراهیمی اکبرآبادی، ع. سعادت، م. ر. خانزاده و ح. بختیاری "بررسی تأثیر عملیات حرارتی پس از جوشکاری بر خواص خوردگی فصل مشترک اتصال انفجاری ورق‌های Cu/SS 304" *مجله فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۷، شماره ۴، ص ۵۱-۶۵، ۱۴۰۲.*

[8] A. Rouzbeh, M. Sedighi & R. Hashemi, "Comparison between explosive welding and roll-bonding processes of AA1050/Mg AZ31B bilayer composite sheets considering microstructure and mechanical properties", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 29, pp. 6322-6332, 2020.

[9] V. Korzhyk, Y. Zhang, V. Khaskin, O. Ganushchak, V. Kostin, V. Kvasnytskyi, A. Perepichay & A. Grynyuk, "Features of intermetallic formation in the solid phase on a steel-titanium bimetal interface under the conditions of arc welding", *Metals*, vol. 13, pp. 1338-1347, 2023.

[10] J. Yuan, F. Shao, L. Bai, H. Zhang, Q. Xu, L. Gao & Y. Pan, "Interface investigation of Ti/Al Explosively Welded Composites with 1060 interlayer: morphology, formation, and development", *Composite Interfaces*, vol. 32, pp. 201-222, 2023.

[۱۱] م. ر. خانزاده، ا. اکرامی و ح. عربی، "مقاله بررسی تأثیر فاصله توقف بر مورفولوژی و خواص مکانیکی فصل مشترک اتصال انفجاری صفحات

Hot work to steel plates in salty environment", *Journal of Environmental Friendly Materials*, vol. 2, pp. 21-27, 2018.

[30] M. R. Khanzadeh Gharah Shiran, H. Bakhtiari, M. Ghafari, S. Rajaei & M. Mohammadnejad, "Investigation of stand-off distance effect on corrosion behavior of explosively welded joint between tow aluminum plate and steel", *International Journal of ISSI*, vol. 15, pp. 9-18, 2018.

[31] H. Bakhtiari, H. Abbasi, H. Sabet, M. R. Khanzadeh & M. Farvizi, "Investigation on the effects of explosive welding parameters on the mechanical properties and electrical conductivity of Al-Cu bimetal", *Journal of Environmental Friendly Materials*, vol. 6, pp. 31-37, 2022.

[32] R. Peykari, M. R. Khanzadeh & H. Bakhtiari, "The effect of explosive welding variables on corrosion of copper-304 stainless steel in high salt concentration environment", *Journal of Simulation and Analysis of Novel Technologies in Mechanical Engineering*, vol. 14, 2022.

[33] A. Loureiro, R. Mendes, J. B. Ribeiro, R. M. Leal & I. Galvão, "Effect of explosive mixture on quality of explosive welds of copper to aluminium", *Materials and Design*, vol. 95, pp. 256–267, 2016.

[34] B. A. Greenberg, M. A. Ivanov, V. V. Rybin, O. A. Elkina, O. V. Antonova, A. M. Patselov, A. V. Inozemtsev, A. V. Plotnikov, A. Volkova, & P. Besshaposnikov, "The problem of intermixing of metals possessing no mutual solubility upon explosion welding (Cu-Ta, Fe-Ag, Al-Ta)", *Materials Characterization*, vol. 75, pp. 51-62, 2013.

[22] G. H. S. F. L. Carvalho, I. Galvão, R. Mendes, R. M. Leal & A. Loureiro, "Explosive welding of aluminium to stainless steel using carbon steel and niobium interlayers", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 283, pp. 116707, 2020.

[23] G. H. S. F. L. Carvalho, I. Galvão, R. Mendes, R. M. Leal & A. Loureiro, "The role of physical properties in explosive welding of copper to stainless steel", *Defence Technology*, vol. 22, pp. 88-98, 2023.

[24] M. A. Salvador, F. Espinosa-Loza, J. W. Elmer & R. Huber, "Comparison of Cu, Ti and Ta interlayer explosively fabricated aluminum to stainless steel transition joints for cryogenic pressurized hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 1490-1503, 2015.

[25] B. S. Zlobin, V. V. Kiselev & A. A. Shtertser, "Effect of mechanical properties of materials on wave formation in explosive welding", *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 55, pp. 439–446, 2019.

[26] G. H. S. F. L. Carvalho, I. Galvão, R. Mendes, R. M. Leal & A. Loureiro, "Effect of the flyer material on the interface phenomena in aluminium and copper explosive welds", *Materials and Design*, vol. 122, pp. 172-183, 2017.

[27] M. R. Khanzadeh Gharah Shiran, S. J. Mohammadi Baygi, S. R. Kiahoseyni, H. Bakhtiari & M. Allah Dadi, "Effects of heat treatment on the microstructure and metallurgical properties of the explosively bonded 304 stainless steel—CK45 steel", *International Journal of Damage Mechanics*, pp. 1-19, 2016.

[28] M.R. Khanzadeh, S. A. A. Akbari Mousavi, A. Amadeh & G. H. Liaghat, "Correlation between numerical finite element simulation and experiments for explosive cladding of nickel base super alloy on hot tool steel", *Strain*, vol. 48, pp. 342–355, 2012.

[29] A. Norbakhsh, M. R. Khanzadeh, A. Saadat & H. Bakhtiari, "Investigating the effect of explosive welding variables on the corrosion behavior of explosive joint of two-layered inconel 718-AISI H13

۶- پی‌نوشت

- [1] Impedance Mismatch Parameter (IMP)
- [2] Wave Interface Factor (WIF)
- [3] Crossland & Williams
- [4] Hammer Schmidt
- [5] Kreye
- [6] Amatol
- [7] TNT
- [8] Buffer

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

مدل سازی ریاضی برای رهایش پایدار و کنترل شده داروی چشمی تاکرولیموس بارگذاری شده بر روی کیتوسان

و نانو لیپوزوم

مقاله پژوهشی

پریسا حسن شیخی^۱، الهام عامری^{۲*}، زهرا علی محمدی^۳

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، ایران.

۲- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

۳- استادیار، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، ایران.

* ameri786@iau.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۰۵	اخیراً استفاده از تاکرولیموس در درمان بیماری‌های چشمی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. این دارو با توجه به دامنه بالقوه دارویی که دارد، در زمینه تحقیق مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در این پژوهش طراحی و ساخت سامانه دارورسانی ایمن و هدمند به منظور انتقال و رهایش کنترل شده داروی تاکرولیموس بر روی کامپوزیت لیپوزوم - کیتوسان ارزیابی شد. ساخت و بهبود دهی حامل‌ها بررسی و با آزمون‌های گوناگون مشخصه یابی شد و نشان داده شد دارو بر روی حامل‌ها بارگذاری شده. دو عامل نانولیپوزوم (EPC, DPPC) و هیدروژل کیتوزان برای انتقال دارو در این مطالعه انتخاب شده‌اند. جهت اطمینان از بارگذاری دارو از آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FT - IR) استفاده شد و اثبات گردید بارگذاری دارو موفقیت‌آمیز بوده است، برای تهیه تصاویر نانو ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد، تصاویر نشان دادند که نانو ذرات تشکیل شده در محیط آبی به خوبی پراکنده شده‌اند. مدل‌سازی ریاضی رهایش داروی تاکرولیموس از لیپوزوم‌های ساخته شده انجام شد. مدل‌سازی رهایش به دلیل شرایط مرزی متحرک و شروط اولیه کمی پیچیده است، بنابراین در این مقاله از روش‌های ریاضی برای حل معادله رهایش در شرایط اولیه و مرزی استفاده شد. مطابق تمامی راه‌حل مدل‌ها، از روش جداسازی متغیرها استفاده می‌شود و این مطالعه پیشنهاد می‌کند سینتیک انتشار با بررسی و شناسایی مناسب‌ترین شرایط ریاضی یک دستاورد ضمنی خواهد بود و همچنان مدل‌های تجربی برای راه‌حل اول جهت بررسی رهایش باقی می‌مانند. نتایج حاصل از بخش مدل‌سازی نشان داد که کمینه مقدار رهایش دارو مربوط به DPPC60 با میزان ۷/۵۴۲ می‌باشد.
کلید واژگان:	
کامپوزیت،	
نانو لیپوزوم،	
رهایش کنترل شده،	
تاکرولیموس،	
کیتوسان،	
مدل سازی ریاضی.	

Mathematical Modeling for Sustained and Controlled Release of Tacrolimus Ophthalmic Drug Loaded on Chitosan and Nanoliposome

Parisa Hassansheikhi¹, Elham Ameri^{2*}, Zahra Alimohammadi¹

1- Ph.D. Candidate, Department Of Chemical Engineering Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Iran.

2- Associate Professor, Department Of Chemical Engineering, NT.C., Islamic Azad University, Najafabad, Iran

3- Assistant Professor, Department Of Chemical Engineering, Najafabad Branch Islamic Azad University, Shahreza, Iran

* ameri786@iau.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Composite,
Nanoliposome,
Controlled Release,
Tacrolimus,
Chitosan,
Mathematical Modeling.

Abstract

The use of tacrolimus in treating eye diseases has recently received much attention. This drug has received a lot of attention in the field of research due to its potential medicinal scope. In this research, the design and construction of a safe and targeted drug delivery system was evaluated to transfer and release the tacrolimus drug on the liposome-chitosan composite. The construction and improvement of the carriers were investigated and characterized by various tests and it was shown that the drug was loaded on the carriers. This study selected two nanoliposome agents (EPC, DPPC) and chitosan hydrogel for drug delivery. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used to ensure drug loading and it was proved that the loading of the drug was successful. A field emission scanning electron microscope (FESEM) was used to prepare images of nanoparticles. The images showed that the formed nanoparticles are well dispersed in the aqueous environment. Mathematical modeling of tacrolimus drug release from manufactured liposomes was done. Release modeling is a bit complicated due to moving boundary conditions and initial conditions, so in this article, mathematical methods were used to solve the release equation in initial and boundary conditions. According to all the solutions of the models, the method of separation of variables is used and this study suggests that diffusion kinetics will be an implicit achievement by examining and identifying the most appropriate mathematical conditions and still experimental models for the first solution remain to be investigated. The results from the modeling section showed that the minimum amount of drug release is related to DPPC60 with a rate of 7.542.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Parisa Hassansheikhi, Elham Ameri, Zahra Alimohammadi, Mathematical Modeling for Sustained and Controlled Release of Tacrolimus Ophthalmic Drug Loaded on Chitosan and Nanoliposome, New Process in Material Engineering, 2025, 19(1), 45-60.

۱- مقدمه

سیستم های دارورسانی طراحی شده باید دارای دو ویژگی اساسی باشند: (۱) زیست سازگار باشند و (۲) ظرفیت و رهایش کنترل شده داشته باشند، پلیمرها از جمله بهترین حامل ها برای انتقال دارو می باشند. نخست آن که به علت داشتن وزن موکولی بالا، زمان گردش دارو در خون را با افزایش وزن موکولی حامل افزایش و سرعت حذف آن توسط کلیه ها را کاهش می دهند.

علاوه بر آن، آنها پایدار هستند و به دلیل اثر ابقا و تراوش پذیری افزایش یافته میزان تجمع دارو را افزایش می دهند. خواص سطحی شان را جهت اتصال لیگاندهای شناساگر به راحتی می توان بهبود داده و امکان انتقال هدفمند فعال دارو را فراهم آورد. از دیگر مزایای آنها آن است که امکان کنترل سرعت رهایش دارو را فراهم می کنند. بسیاری از پلیمرها از زمان های گذشته در بدن استفاده می شده اند و زیست سازگاری شان به اثبات رسیده است. راحتی و امکان تولید آنها در مقیاس بزرگ از دیگر مزایای آنهاست.

در بین پلیمرها، کیتوزان به دلیل ماهیت کاتیونی و توانایی شکل گیری پیوندهای الکترواستاتیک با مخاطی که دارای بار منفی است، دارای خاصیت مخاطی چربی بالایی است. چسبندگی کیتوزان در pH خنثی یا کمی قلیایی بیشتر است [۱]. خواصی از قبیل تجزیه پذیری، آب گریز بودن، طبیعت بیوژنتیک، قابلیت پخش پذیری خوبی در قرنی، خاصیت ضد میکروبی، سمیت کم و سازگاری مناسب باعث می شود کیتوزان حامل مناسبی برای تحویل داروی چشمی باشد [۲].

لیپوزوم ها با استفاده از مواد زیست سازگار و زیست تجزیه پذیر ساخته شده و شامل یک بخش آب دوست می باشند که توسط یک یا چند پوشش دولایه ای احاطه شده است که جنس این پوشش دولایه می تواند از لیپیدهای طبیعی یا مصنوعی باشد [۳]. امروزه لیپوزوم ها بخش مهمی از تحقیقات دارویی، زیستی و غذایی را شامل می شوند. لیپوزوم ها به دلیل دارا بودن خواصی چون دو گانه دوست بودن، تنوع در اندازه، بار الکتریکی و تعداد لایه ها کاربردهای گسترده ای در دارورسانی، ساختار و عملکرد غشاهای زیستی و تحقیقات پیرامون منشأ حیات دارا می باشند. در واقع لیپوزوم ها یکی

از بهترین حامل ها برای انتقال عوامل زیست فعال متنوع به سلول هدف یا بخش های متفاوت سیستم های زنده می باشد و کپسوله کردن عامل های زیست فعال درون لیپوزوم های زیست سازگار و زیست تجزیه پذیر به عنوان یک راه ایمن جهت انتقال مؤثر این ترکیبات در نظر گرفته می شود [۴].

تاکنون روش های مختلف و متفاوتی جهت ساخت لیپوزوم ارائه شده که از جمله مهم ترین آنها می توان به این موارد اشاره نمود: روش لایه نازک^۱ [۵]، روش فراصوت^۲ [۶]، روش روزن رانی^۳ [۶]، روش میکرو فلوئید^۴ [۶]، روش گرمادهی^۵ [۷]، روش مظفری^۶ [۸]. پژوهش های بسیاری جهت بررسی خواص تریبولوژیکی نانو ذرات صورت گرفته است [۹]. در کار پژوهشی دیگری از آب به عنوان نانو سیال برای جذب استفاده شده بود [۱۰]. کاربرد لیپوزوم ها به ویژه نانولیپوزوم ها در مواد آرایشی مزایای بسیاری را در این زمینه دارا می باشد که از جمله می توان به افزایش انتقال و نفوذ عوامل فعال، انتقال انتخابی آنها، زمان رهاسازی طولانی تر، پایداری بیشتر، زیست سازگاری بالا و کاهش اثرات ناخواسته اشاره کرد [۱۱]. ایده اصلی مطرح شده در این بررسی بر پایه نتایج حاصل از بررسی گزارش های سایر محققان، امکان دستیابی به یک رفتار رهایش پیوسته و کنترل شده برای تاکرولیموس ذخیره شده درون لیپوزوم با دستکاری نوع لیپید و غلظت کلسترول به همراه کیتوسان می باشد.

علت انتخاب روش مظفری این است که ویژگی های یک نانولیپوزوم به منظور دارورسانی شامل به دام انداختن دارو با بازده بالا، اندازه کوچک، پایداری بالا، عدم سمیت سامانه و رهایش دارو با بازده بالا می باشد. با این حال در بعضی از روش های ساخت نانولیپوزوم مشکلاتی نظیر سمیت، بارگیری ضعیف دارو، ناپایداری سامانه لیپوزومی و هزینه تولید بالا وجود دارد.

رهایش کنترل شده یکی از راهکارهای اساسی و یک عامل مهم برای درمان می باشد. انواع پدیده های انتقال جرم، انتقال گرما و ... در زمینه های متفاوت فیزیکی هستند که به راحتی با معادلات ریاضی تعریف می شوند، به عنوان مثال در پدیده انتقال حرارت معادله کیرشوف و در مکانیک سیالات معادله نویر استوکس ارائه شده که برای تحلیل پدیده ای انتقال

می باشد [۱۲]. یکی از روش های ریاضی برای تحلیل رهایش دارو، معادله انتشار است. در واقع تحلیل و ارزیابی سینتیک، رهایش مواد فعال در شرایط برون تنی^۷ امر مهمی در پیش بینی اثربخشی دارو دارد. مدل های ریاضی جهت تحلیل پدیده های انتشار که تابعی از شرایط اولیه و شروط مرزی ارائه شده اند به دو دلیل حائز اهمیت هستند: ۱) از ترکیب شرایط مختلف می توان به شروط اولیه مرزی یکسان و در نهایت به راه حل های ریاضی مشابه و یکسان دست یافت. ۲) به دست آوردن راه حل های ریاضی به دست آمده به شرایط مرزی اولیه لازم دارند که بتوان به کمک آنها پدیده های انتشار را به طور کامل تجزیه و تحلیل کرد. شروط مرزی در سیستم های دارورسانی به عنوان یک رابط هستند که به دلایل ریاضی مهم هستند. یکی از ویژگی های مهم نانو سیستم ها این است که این رابط ها یک سطح منحنی و بزرگ هستند و لازم است که دامنه های محلی با شرایط ناپیوسته برای آنها در نظر گرفته شود که در نهایت توابع توزیع به عنوان راه حل به دست می آید [۱۳]. انتشار دارو به وسیله انتقال توسط غشا کنترل می شود که به عنوان رابط در نظر گرفته می شود. رهایش دارو از لیپوزوم ها به وسیله رابط، اغلب در مدل های انتقال به عنوان غشاهایی که رهایش دارو از میکروسیستم های لیپیدی را کنترل می کنند دیده می شود. از آنجا که توزیع درون غشا به انتقال در غشا منتقل می شود مدل های ریاضی برای غلظت ها در داخل غشا، خارج غشا و محتوای غشا نادیده گرفته می شوند. در واقع می توان گفت مدل های ریاضی بسیار پیچیده هستند و تحلیل ها و راه حل ها فقط برای شرایط ثابت حاصل می شوند [۱۴]. پیشرفت در رهایش و تحویل نانو داروهای ضد سرطان نیازمند به مدل سازی ریاضی هستند. در یک مطالعه با روش الترافیلتراسیون برای بررسی و نظارت بر سینتیک رهایش لیپوزومی به عنوان یک عامل ضد سرطان توسعه داده شد و شبیه سازی ریاضی و داده های انتشار، امکان نفوذپذیری دارو و اتصال سطحی هم زمان دارو را نشان می دهد [۱۵]. در یک مقاله برای درمان مولتیپل میلوما از بورتزمیب به عنوان اولین عامل درمانی که اغلب برای مهار کردن فعالیت پروتئازوم 26s طراحی شد. هدف از این مطالعه توسعه و بهینه سازی فرمول لیپوزومی بورتز به منظور کارایی بهتر کپسولاسیون بود.

در این مطالعه اثر گرادیان pH و نسب مولی و همچنین مدل سازی ریاضی مورد بررسی قرار گرفت [۱۶]. مدل سازی رهایش دارو توسط لیپوزوم ها در یک پژوهش بررسی شد. در این پژوهش مدل ریاضی ارائه شده به منظور درک هرچه بیشتر از رهایش داروی لیپوزومی که انتشار ناشی از LFUS بود، ضروری است. الگوی انتشار دارو به زمان وابسته است که این الگوی تجزیه توسط دو پارامتر مهم مشخص می شود: ۱) میانگین نفوذپذیری غشا، ۲) نسبت حجم کل پراکندگی و حجم اولیه همه لیپوزوم ها و در نهایت مدل سازی ریاضی نشان داد مکانیسم انتشار دارو توسط تابش LFUS تحریک می شود [۱۷]. در سال ۱۹۷۴ ضرایب تقسیم در حلال های غیر قطبی بین دیمیریتوئیل لستین و آب بررسی و تفسیر شد [۱۸]. در کار مطالعاتی دیگری نظریه نفوذپذیری در دولایه لیپیدی مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی ضریب انتشار و ضریب تقسیم و ضریب نفوذپذیری به ناحیه زنجیر مرتب شده مرتبط می شود و ضریب نفوذپذیری دکاین با ضریب نفوذپذیری و بارگذاری در دولایه لیپید مقایسه شد [۱۹]. یک بررسی نشان داد که تئوری سطح آزاد با نفوذپذیری استیک اسید در ژل در دولایه فسفولیپیدی کریستالی مایع تطابق دارد [۲۰]. شیانگ و اندرسون^۸ اثرات زنجیره لیپید و شکل و اندازه لیپید را بر نفوذپذیری در دولایه لیپیدی دی پالمیتوئیل فسفاتیدیل کولین (DPPC) کریستالی ژل مایع را با استفاده از روش ترکیبی، گسترش خط / را بررسی کردند. در مقایسه ضرایب نفوذپذیری تجربی و مدل انتشار این نتیجه به دست آمد که شکل و اندازه و اثرات زنجیره لیپید یک مدل نفوذپذیری ترکیبی در سراسر غشای لیپیدی ایجاد می کند [۲۱]. در یک کار پژوهشی نشان داده شد که موانع حمل و نقل در دولایه لیپیدی با ترکیب و ساختار فازی مختلف، متفاوت هستند [۲۲]. لی و همکاران^۹ انتشار پنسیکلوویر حاوی لیپوزوم و انتقال آن به پوست را برای آزادسازی پانسیکلوویر بارگذاری شده بر روی لیپوزوم و انتقال آن بر روی پوست را بررسی کردند و با در نظر گرفتن این فرضیه که پس از تخریب لیپوزوم تمام دارو در بافت درم قرار می گیرد انباشته شد که فرضیه انتقال، تخریب و انتشار دارو بر روی تمام بافت درم مطابقت دارد [۲۳]. در سال ۱۸۹۰ با شروع پدیده ذوب

شدن یخ اوکلاسی شرایط مرزی و معادلات دیفرانسیل را بررسی و معرفی کرد. این بررسی نشان داد، راه‌حل‌های تحلیلی برای نوع جدیدی از شرایط مرزی به دست می‌آیند که نیاز به پایداری انرژی دارند البته زمان نیز یک شرط و یک بعد در نظر گرفته می‌شود که می‌تواند یک بعد متناهی یا نامتناهی باشد و در نتیجه گام‌های اول برای مدل‌سازی و رهایش داروی فعال از حامل‌های میکرو ذرات و نانو ذرات با شرایط مرزی متفاوت حاصل شد. مدل‌سازی رهایش سیستمی که دارو در آن پخش یا حل شود و دارای مرز متحرک هستند با راه‌حل‌های تحلیلی بررسی شدند [۲۴]. با استفاده از حالت پایدار هیگوجی معادله انتشار یک داروی پراکنده از یک ماتریکس همگن بررسی شد، نتایج نشان داد معادله به دست آمده فقط برای سیستم‌هایی که فرسایش ماتریکس در زمان کوتاهی به آزادسازی دارو منجر نمی‌شود، کاربرد دارد [۲۵]. یک راه‌حل تحلیلی دقیق می‌تواند جایگزین فرضیه گرادیان خطی شود به نوعی که کارسلاو و یاگر^{۱۰} و همکاران برای پدیده ذوب و انجماد یک راه‌حل تحلیلی دقیق ارائه کردند و همچنین در سال ۱۹۷۵ کویزومی و همکاران^{۱۱} نیز برای این معادلات بررسی انجام دادند [۲۶]. در حقیقت زمانی که لایه مرزی در انتشار دارویی بدون هم زدن است به عنوان مقاومت در برابر رهایش عمل می‌کند [۲۷]. در یک کار تحقیقاتی فعالیت سطحی تر شوندگی بر رفتار انتشار مواد آبدوست بررسی شد [۲۸]. حل معادله انتشار در یک ماتریس لیپیدی بررسی شد، در این مطالعه روشی برای محاسبه پروفایل دارویی تعریف شد [۲۹]. دانشمندان یک مدل آزادسازی دو فازی را برای انحلال تاموکسیفن را به صورت برون تنی بررسی کردند. تجزیه تحلیل‌ها نشان دادند که آنالیز رگرسیون دوفازی تنها مدل کاربردی است [۳۰]. دانشمندان معتقدند که مدل‌سازی ریاضی می‌تواند تأثیرات بسیار مثبتی در زمینه داروسازی داشته باشد، از این رو اهمیت مدل‌سازی ریاضی هر روز پررنگ‌تر شده و نیاز آن در صنعت به وضوح دیده می‌شود. در کنترل انتشار دارو فرآیندهای مختلف فیزیکی و شیمیایی تأثیر گذارند، مواردی همچون: حل شدن دارو، نفوذ آب، تخریب ماتریکس و ... بر این امر تأثیر گذارند [۳۱]. یک مدل‌سازی ریاضی می‌تواند

واکنش‌های شیمیایی و حمل و نقل فیزیکی را در حال رخ دادن هستند را توصیف کند [۳۲]. یک مرور انتقادی برای مدل‌سازی‌های ریاضی ارائه شد و تجزیه تحلیل کمی و کیفی در این زمینه انجام شد، در این مطالعه نشان داده شد علیرغم اینکه مدل‌سازی برای انتشار و رهایش دارو با استفاده از آن هیگوجی جزو فراوان‌ترین مدل‌ها هستند اما استفاده از آن کاهش یافته است و در سال‌های آینده معادلات ریاضی با مدل‌های مکانیکی چند جزئی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۲]. در یک کار پژوهشی حضور تری گلیسرید و تأثیر آن بر روی خواص دارو، رهایش دارو از لیپید و نقش ماتریکس بررسی شد، شواهد نشان داد انتشار با چربی دوستی تری گلیسرید همبستگی دارد [۳۳]. رهایش دارو با استفاده از مدل‌سازی ریاضی دیدگاهی در خصوص انتقال دارو و فرآیندها و مکانیسم‌های درگیر سیستم تحویل دارو و پارامترهای تأثیرگذار در اختیار ما قرار می‌دهد. مدل‌سازی ریاضی امکان پیش‌بینی پروفیل انتشار دارو را فراهم می‌آورد [۳۴]. در یک کار پژوهشی از نانو ذرات جهت توسعه و گسترش سامانه‌های دارورسانی استفاده شد. در این کار شبیه‌سازی و مدل‌سازی ریاضی جهت بررسی پارامترهای مختلف مانند دوز دارو، انحلال نانو ذرات و واکنش‌های نامطلوب استفاده شد [۳۵]. در سال ۲۰۲۲ از یک مدل ریاضی برای بیان سامانه دارورسانی با استفاده از پوشش‌های پلیمری بر روی ایمپلنت‌ها پیشنهاد شد، مدل پیشنهاد شده دارای معادلات دیفرانسیل جزئی و شرایط مرزی هستند [۳۶]. چاکروارثی و دالال^{۱۲} یک مدل ریاضی برای دارورسانی لیپوزومی پیشنهاد دادند، مدل ریاضی حاصل شده از معادلات دیفرانسیل جزئی جفت شده با در نظر گرفتن شرایط اولیه و شروط مرزی به صورت عددی حل شد [۳۷]. در کار پژوهشی حقیرالسادات و همکارانش نشان داده شد توسعه یک مدل ریاضی به رهایش کنترل شده دارو با فرمولاسیون‌های مختلف برای داروی دوکسوروبیسین با راندمان بالای کپسوله‌سازی تأثیر به سزایی دارد و رهایش کنترل شده رابهنه سازی میکند [۳۸]. یک مدل ریاضی جهانی برای سینتیک آزادسازی دارو از لیپوزوم‌ها پیشنهاد شد تا شرایط بهتر برای رهایش کنترل شده از لیپوزوم‌ها را فراهم کند، در این کار با تجزیه و

تحلیل رگرسیون چندگانه مدل نهایی تأیید شد و در نهایت بک مدل ریاضی برای آزادسازی تحت کنترل دارو از لیپوزوم پیشنهاد شد [۳۹]. امروزه داروی تاکرولیموس یک داروی اساسی برای سرکوب سیستم ایمنی بدن بعد از پیوند اعضا و درمان اختلالات سیستمی ایمنی بدن می باشد [۴۰-۴۱].

در چندین کار تحقیقاتی تفاوت دوزهای داروی تاکرولیموس در فرمولاسیون بررسی شد. این دارو فسفاتازو کلسینورین را به صورت انتخابی مهار می کند و فاکتور نکروزو تومور و اینترفرون را کاهش می دهد [۴۲]. مکانیسم انحلال داروی تاکرولیموس و آزادسازی داروی تاکرولیموس مراحل محدودکننده سرعت است و به دلیل تفاوت افراد در فارمokinetics باید غلظت خون کنترل شود [۴۳]. به دلیل عدم رعایت مصرف دوز استاندارد داروی تاکرولیموس در گذشته عمل پیوند با شکست مواجه می شد [۴۴]. به طور گسترده از میکروسفرها برای کاربردهای دارورسانی با انتشار کنترل شده مورد مطالعه قرار گرفتند و با تجویز تاکرولیموس یک بار در روز ماندگاری آن را در مدت زمان ۶ ماه ۸۱٪ افزایش دادند [۴۵]. در فرمولاسیون ترکیباتی که انحلال پایینی دارند سیستم های جدید دارورسانی پیشرفت خوبی داشته و پتانسیل خوبی در فرمولاسیون این ترکیبات را نشان می دهد [۴۶]. امروزه می توان با استفاده از روش تزریق، سمیت مرتبط با دوز دارو را کنترل کرد و همچنین با استفاده از سیستم های برون تنی و درون تنی^{۱۳} می توان بررسی های دقیق تری انجام داد [۴۷-۵۰].

یک مدل ریاضی می تواند همبستگی بین *in vivo*- *in vitro* را برای محصولات دارویی به روشنی تفسیر کند [۵۱]. روش رها کنندگی و پراکندگی یک روش بر اساس دیالیز جهت انتشار دارو در مقیاس نانو می باشد، این روش شرایط شبیه بدن انسان را شبیه سازی می کند [۵۲]. در یک بررسی رهایش دارو و انتقال آن به پروتئین با روش رها کنندگی و پراکندگی مورد بررسی قرار گرفت و رفتار انتشار دارو ثبات فیزیکی اندازه گیری شد [۵۳]. با توجه به افزایش روزافزون نانو حامل ها به تکنیک های بهبود یافته جهت تجزیه و تحلیل انتشار دارو مورد نیاز است [۵۴]. در یک مطالعه از روش رهایش

دارو در شرایط آزمایشگاهی و روش رها کنندگی و پراکندگی استفاده شد [۵۵]. از آنجا که حمل و نقل غشایی یک عامل محدودکننده در انتقال دارو با تکنیک دیالیز می باشد می توان از یک سیستم نظارت خودکار بر آزادسازی دارو استفاده کرد و برای تجزیه تحلیل داده از مدل ریاضی استفاده نمود [۵۶]. برای اشکال دارویی که حلالیت پایینی دارند و در ابتدای کار مطالعاتی هستند و غیرخوراکی هستند و به دلیل ماهیت پیچیده و نبود دیدگاه روشنی از رهایش دارو، ساخت روش آزمایشگاهی که دقیقاً مشابه بدن انسان باشد و قادر به شبیه سازی رهایش دارو در داخل بدن باشد، مسئله ای بسیار چالش برانگیز است.

با توجه به همه تلاش های صورت گرفته می توان گفت تنها فناوری کمی برای مطالعه و بررسی انتشار آزمایشگاهی نانو درمان ها می باشند. از این رو نانو ذرات برای توسعه فرمولاسیون مورد بررسی قرار خواهند گرفت. استفاده از روش نانو ذرات باعث توسعه سریع تر در زمینه توسعه فرمولاسیون خواهد شد و تلفیق مدل سازی و شبیه سازی ریاضی با این روش آزمایشگاهی باعث کنترل کریفیت حامل های نانو سایز و همچنین پیش بینی عملکرد آنها خواهد شد.

بیماری های مزمن نیاز به دوزهای مکرر دارو دارند [۵۷] گلوله های پوشش داده شده به طور گسترده در زمینه دارورسانی مورد استفاده قرار گرفته اند و دارای مزایایی هستند، اما رفتار آنها با استفاده از مدل سازی ریاضی بررسی شد و اثربخشی داروها بهبود یافت [۵۸]. امروزه مدل سازی تصویری، تجربی و ریاضی به صورت ترکیبی مورد استفاده قرار می گیرد و باعث درک جامع رها سازی دارو می شود، در واقع می توان گفت که این روش مبنای استراتژی دارورسانی است [۵۹].

۲- مواد و روش ها

تاکرولیموس از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد.

Dipalmitoyl-sn-glycero-phosphocholine ۱،۲-

و Dipalmitoylphosphatidylcholine (dppc)، (EPC)

از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه (Centipoise) کیتوزان ۲۷

داروها به دو دسته تقسیم می شوند: (۱) داروهای آبدوست (۲) داروهای آب گریز، بارگذاری داروهای آبدوست به شیوه فعال می باشد به این صورت که ابتدا حامل ساخته می شود و سپس به کمک بافر فسفات نمکی دارو درون هسته لیپوزوم بارگذاری می شود که در این حالت درصد بارگذاری دارو بسیار بالا خواهد بود، بارگذاری داروهای آب گریز که تاکرولیموس نیز یک دارو آب گریز است به شیوه غیرفعال می باشد به این صورت که زمان ساخت نانو لیپوزوم وقتی حلال اضافه می شود دارو نیز اضافه می گردد و دارو در بین لایه های فسفولیپید (نانولیپوزوم) قرار می گیرد و بارگذاری دارو صورت می پذیرد.

۲-۲- ساخت نانوذرات کیتوسان

محققان نانوذرات کیتوزان را به طور گسترده مورد مطالعه قرار دادند و روش های مختلفی را با در نظر گرفتن عوامل مختلفی مانند اندازه، پایداری، ظرفیت بارگیری دارو و زمان ماند توسعه دادند.

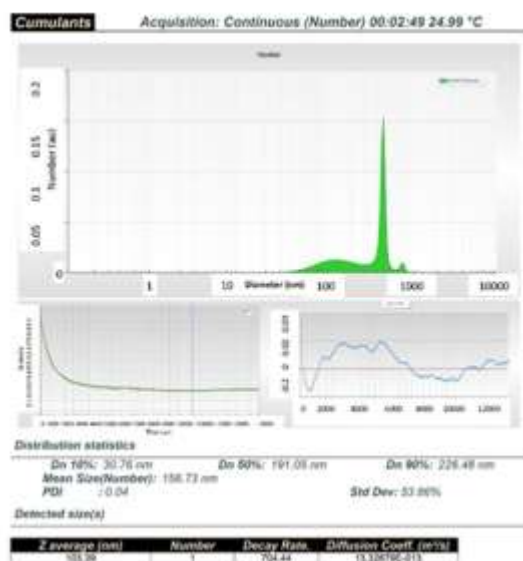
رویکردهای اساسی مورد استفاده برای تشکیل نانوذرات کیتوزان حول امولسیون سازی، رسوب، اتصال عرضی یونی یا کووالانسی یا ترکیبی از آنها می چرخد. امولسیون سازی و اتصال عرضی اولین روشی بود که در مقالات برای تهیه نانوذرات کیتوزان با استفاده از گروه آمینه کیتوزان و گروه آلدهیدی یک عامل اتصال عرضی توصیف شده است [۶۱]. امولسیون متشکل از یک محلول کیتوزان آبی و یک فاز روغنی با استفاده از Span 80 به عنوان تثبیت کننده، تولوئن و گلو تار آلدنید به عنوان اتصال دهنده حاصل شد [۶۲-۶۳]. فازها به شدت مخلوط شدند و قطرات تشکیل شدند. داروی تاکرولیموس به شکل فعال بر روی این نانو ذرات بارگذاری شد [۶۴].

کیتوسان بر پایه روش مایسل معکوس، ویلسون و همکاران [۶۵] سنتز شد. مقادیر ۱ گرم کیتوزان (۲۷ Centipoise) در ۱۰۰ میلی لیتر از محلول حاوی ۲٪ حجمی NaCl و استیک اسید ۳٪ (حجمی) حل شد و به مدت ۲ ساعت به طور مداوم هم زده شد و ژل کیتوزان حاصل شد. سپس لیپوزوم بارگذاری شده با دارو را به طور جداگانه در ۵ میلی لیتر ژل

، تولوئن، گلو تار آلدنید، اتانول، Span 80. متانول، کلسترو و گلیسرول توسط شرکت مرک (آلمان) تهیه شد. نمک ها و سایر مواد شیمیایی دارای گرید تحلیلی بودند. از این دستگاه برای تعیین اندازه و توزیع متوسط (DLS) VASCO / CORDOUAN TECHNOLOGIES / FRANCE ذرات نانولیپوزومها استفاده شد. برای تعیین اندازه دقیق نانولیپوزوم و هیدروژل کیتوزان، از میکروسکوپ الکترونی کشور سازنده: جمهوری MIRA III، (مدل FESEM روبشی کشور سازنده: ژاپن) Shimadzu چک) استفاده شد. (مدل استفاده شد.

۲-۱- ساخت نانو لیپوزوم

برای ساخت لیپوزومها از روش هیدراسیون فیلم نازک (سوندار راجان و همکاران [۱۴، ۲۰۰۹) استفاده شد [۶۰]. در این روش مقادیر مشخص لیپید و کلسترو در حلالی با نسبت حجمی ۱ به ۲ از متانول به کلروفرم در یک فلاسک حل و در حمام آب با دمای ۴۰ درجه سانتی گراد قرار داده شدند. حلال با استفاده از یک تبخیر کننده چرخشی که با شدت ۱۵۰ دور بر دقیقه تحت خلأ کار می کند و به حمام آب متصل است، در مدت یک ساعت به طور کامل تبخیر و یک لایه نازک لیپیدی چسبیده به دیواره های فلاسک حاصل شد. سپس مقدار مناسب محلول آمونیوم سولفات ۲۵۰ میلی مولار در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به این فیلم خشک افزوده شد تا لیپوزوم های چند لایه تشکیل شوند. برای کاهش سایز لیپوزوم های چند لایه به لیپوزوم های تک لایه با قطر متوسط 200 ± 100 نانومتر از روش گرمایش استفاده می شود: به مخلوط ترکیبات لیپوزومی از پیش گرم شده (C ۶۰، ۵ دقیقه)، نیسین (۲۰۰ میلی گرم در میلی لیتر) و گلیسرول (با غلظت نهایی ۳٪، حجمی) اضافه شد. این مخلوط هم زده شد (تقریباً ۱۰۰۰ دور در دقیقه) روی همزن میز گرم (کنترل ایمنی اساسی IKA، IKAMAG1 RET، مالزی) به مدت ۴۵-۶۰ دقیقه در جو نیتروژن گرم تر شد (C ۶۰). این واکنش در یک ظرف شیشه ای خانگی که به طور خاص توسط مظفری طراحی شده است انجام شد.



شکل (۲): تصویر توزیع ذرات (آزمون DLS) برای کامپوزیت لیپوزوم EPC-کیتوسان- تاکرولیموس.

لیپوزوم‌های تک لایه با قطر میانگین ۱۰۰ نانومتر و شاخص پراکندگی کوچک با روش هیدرتاسیون فیلم نازک به دست آمد. پراکندگی اندازه ذرات اندک و داده‌های حاصل تکرارپذیر می‌باشند. مهم‌ترین مزیت استفاده از روش هیدرتاسیون فیلم نازک، تولید لیپوزوم‌های تک لایه با توزیع اندازه اندک است. نتایج این دو شکل نشان داد لیپوزوم‌های اشباع شده EPC بزرگ‌تر از لیپوزوم‌های اشباع نشده DPPC هستند.

۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)

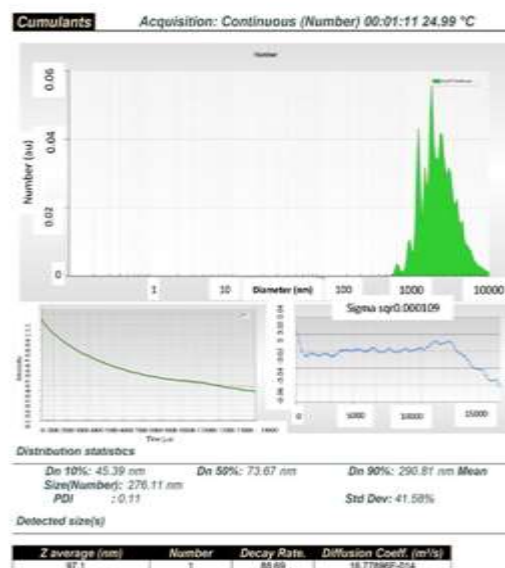
با توجه به نتایج آزمون پراکندگی نور دینامیکی و با توجه به اینکه لیپوزوم‌های اشباع در رهایش به مراتب بهتر از لیپوزوم‌های غیراشباع عمل می‌کنند از این رو DPPC برای نتایج نهایی آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی انتخاب شد. کامپوزیت لیپوزوم DPPC-کیتوسان- تاکرولیموس انتخاب شد و نتیجه آزمون برای میکروسکوپ الکترونی برای این نانو حامل در شکل (۳) نشان داده شد.

کیتوزان (نسبت دارو به کیتوزان ۱:۱/۵، ۱:۲، ۱:۲/۵ و ۱:۳) تحت همزن مغناطیسی حل شد. ۶ گرم ژل کیتوسان طور قطره‌ای به ۱۰ میلی لیتر روغن بذر کتان حاوی ۲٪ حجمی span 80 تحت همزن مغناطیسی اضافه شد سپس ۵ میلی لیتر استن به طور قطره‌ای (۲ میلی لیتر در هر دقیقه) اضافه شد، سیستم درحالی که با فویل آلومینیومی پوشانده شده بود به مدت یک ساعت تحت همزن نگهداری شد سپس ۵ میلی لیتر تولوئن اشباع شده با گلو تار آلدئید به سیستم به آرامی اضافه شد و به مدت ۲ ساعت به طور مداوم به هم زده و سیستم تعلیق نانو ذرات حاصل شده در ۵۰۰۰ درو بر دقیقه سانتریفیوژ شد سپس با تولوئن شسته و خشک شد.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- آزمون DLS

نتایج آزمون پراکندگی نور دینامیکی برای تعیین توزیع ذرات موجود استفاده شد. نتایج آزمون برای لیپوزوم DPPC در شکل (۱) نشان داده شده است. این روش تعیین اندازه ذرات در محدوده چند نانومتر تا میکرون به کار می‌رود. نتایج این آزمون برای لیپوزوم EPC در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل (۱): تصویر توزیع ذرات (آزمون DLS) برای کامپوزیت لیپوزوم DPPC-کیتوسان- تاکرولیموس.

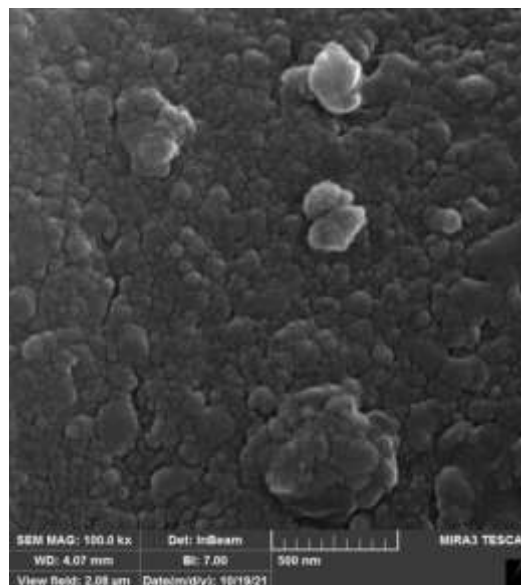
۳-۳- نتیجه آزمون (FTIR) سنتز لیپوزوم ها و بارگذاری تاکرولیموس

شکل (۴) طیف مادون قرمز (FTIR) دارای سه نمودار می باشد در نمودار (الف) طیف کیتوسان- دارو، در نمودار (ب) ترکیب لیپوزوم و کمپلکس دارو / کیتوسان DPPC/ Chitosan/ Drug آورده شده است و نمودار (ج) برای ترکیب لیپوزوم و کمپلکس دارو / کیتوسان EPC/ Chitosan/ Drug گرفته شده تا ردیابی پیک های ناشی از اتصالات بررسی شود.

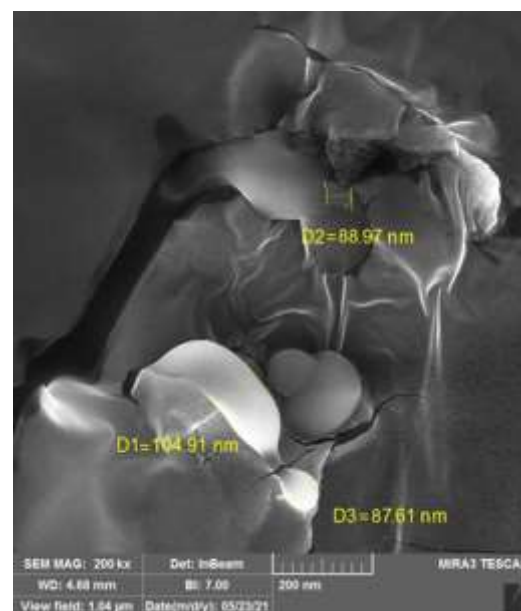
نمودار (الف) مربوط به نمونه تاکرولیموس-دارو می باشد، محدوده 3661 cm^{-1} مربوط به گروه کششی آزاد (O-H) می باشد و پیوند هیدروژنی (O-H) در 3452 cm^{-1} نشان داده شده. در این شکل محدوده 2985 cm^{-1} و 2945 cm^{-1} و 2933 cm^{-1} و 2872 cm^{-1} مشخص شده مربوط به ارتعاش کششی کربن هیبریدی sp^3 و sp^2 می باشد. در 2832 cm^{-1} ارتعاش کششی گروه (O-CH₃) و در 1751 cm^{-1} گروه (C=O) مشخص شده. پیک های جذب مربوط به گروه کتونی (C=O) در 1747 cm^{-1} و 1667 cm^{-1} نشان داده شده.

نمودار (ب) که مربوط به کمپلکس لیپوزوم DPPC- کیتوسان- تاکرولیموس می باشد یک پیک بزرگ در محدوده $3400-3500 \text{ cm}^{-1}$ دیده می شود که مربوط به اتصال کیتوسان و همپوشانی ارتعاشات کششی قوی گروه (N-H) و ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل (O-H) می باشد. همچنین اتصال کیتوسان سبب ظهور پیک های مربوط به ارتعاشات کششی گروه (CH₂-OH) در 1382 cm^{-1} شده است و در واقع بیانگر سنتز لیپوزوم و همچنین بارگذاری کمپلکس دارو روی این حامل می باشد، می توان گفت در این طیف ها پیک های تاکرولیموس مشاهده می شود که بیانگر بارگذاری دارو بر روی لیپوزوم می باشد. بعد از بارگذاری دارو پیک ها ضعیف تر شده و اندکی به سمت طول موج های بلندتر شیفต์ پیدا کرده که به علت برهمکنش بین تاکرولیموس و لیپوزوم می باشد.

نمودار (ج) مربوط به کمپلکس لیپوزوم EPC- کیتوسان- تاکرولیموس می باشد، یک پیک بزرگ در محدوده $3400-3500 \text{ cm}^{-1}$ دیده می شود که مربوط به اتصال کیتوسان و



(الف)



(ب)

شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) برای کامپوزیت لیپوزوم DPPC- کیتوسان- تاکرولیموس.

همان طور که در شکل مشخص است سنتز با مورفولوژی کروی با قطر کمتر از ۱۰۰ نانو می باشد که برای سیستم های انتقال دارو بسیار مطلوب می باشد.

در این رابطه k_e ضریب انتقال جرم و C_e غلظت تاکرولیموس در محیط رهایش (بافر فسفات نمکی) می باشد. با جایگذاری روابط (۷) و (۸) در رابطه (۳) معادله زیر حاصل می شود.

$$\frac{4}{3} \pi R^3 \frac{dC_i}{dt} = -k_e a_f 4\pi R^2 [C_i(t) - C_e(t)] \quad (9)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{3h_m}{R} [C_i(t) - C_e(t)] \quad (10)$$

$$h_m = k_e a_f \quad (11)$$

فاکتور h_m به تراوش پذیری غشا لیپوزوم و سطح مؤثر انتقال جرم بستگی دارد و تابعی از نوع سر قطبی، طول و درجه غیراشباعیت زنجیره های اسید چرب فسفولیپیدهای سازنده، دمای گذار لیپید، حجم آزاد بین زنجیره ها، غلظت افزودنی هایی همچون کلسترول در دولایه و نوع مولکول تراوش کننده می باشد. اکنون یک موازنه کلی برای جرم تاکرولیموس در هر لحظه نوشته می شود.

$$m_0 = m_i + m_e \quad (12)$$

$$C_0 V_0 = C_i V_i + C_e V_e \quad (13)$$

در این رابطه m و C به ترتیب جرم و غلظت تاکرولیموس درون هسته لیپوزوم در لحظه آغازین رهایش می باشند. V_e نیز حجم لیپوزوم در لحظه آغازین رهایش است که با توجه به تغییرات ناچیز قطر لیپوزوم در طول رهایش ثابت در نظر گرفته شده و از رابطه (۴-۶) محاسبه می شود. V_e حجم محیط رهایش (بافر فسفات نمکی) می باشد. حجم بافر در طول رهایش ثابت و برابر ۴۰ میلی لیتر نگه داشته شده است.

$$C_e(t) = \frac{C_0 - C_i(t)V_0}{V_e} \quad (14)$$

با جایگذاری معادله (۱۴-۴) در رابطه (۱۰-۴) یک معادله خطی درجه اول (۱۵-۴) حاصل می شود که به راحتی با روش های تحلیلی قابل حل است.

غلظت تاکرولیموس در دو طرف دولایه وجود دارد لذا معادله ۱ به شکل زیر نوشته می شود.

$$\text{خروج} - \text{تجمع} \quad (2)$$

$$\frac{dm_i}{dt} = -N_T A \quad (3)$$

در رابطه (۳-۴) T نشانگر تاکرولیموس و i نشانگر هسته لیپوزوم است. در این رابطه dm_i/dt تغییرات جرم تاکرولیموس درون هسته لیپوزوم با گذشت زمان برحسب میکروگرم بر روز ($\mu\text{g/day}$)، N_T فلاکس انتقال جرم خروجی از لیپوزوم برحسب میکروگرم بر روز نانومتر مربع $\mu\text{g}/(\text{nm}^2 \times \text{day})$ و A سطح مؤثر انتقال جرم برحسب نانومتر مربع می باشد. سطح مؤثر انتقال جرم کسری از سطح خارجی لیپوزوم است. این کسر با a_f نشان داده شده که عددی بین صفر و یک می باشد. سطح مؤثر انتقال جرم از رابطه (۳) به دست می آید. R در این رابطه شعاع لیپوزوم می باشد.

$$A = a_f 4\pi R^2 \quad (4)$$

سمت راست رابطه (۳) به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = V_i \frac{dC_i}{dt} + C_i \frac{dV_i}{dt} \quad (5)$$

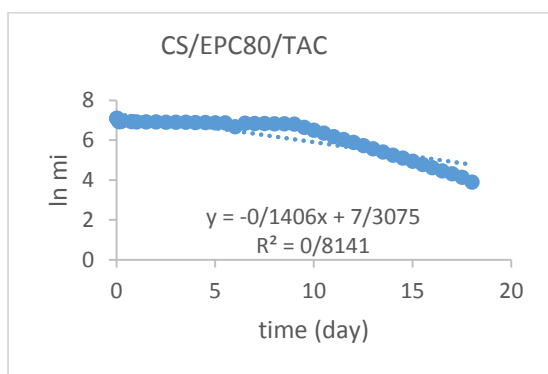
در رابطه (۵) V_i حجم لیپوزوم برحسب نانومتر مکعب و C_i غلظت داروی تاکرولیموس درون هسته لیپوزوم در هر زمان است که برحسب میکروگرم بر نانومتر مکعب می باشد. از آنجا که قطر لیپوزوم ها پس از رهایش دارو تغییری نکرده است، می توان از تغییرات حجم با زمان صرف نظر کرده و حجم لیپوزوم را برابر حجم اولیه آن در نظر گرفت.

$$V_i = V_0 = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (6)$$

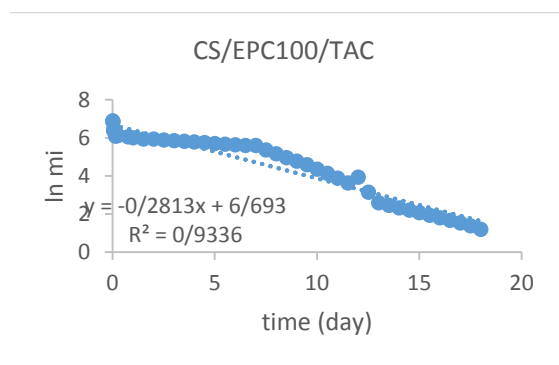
$$\frac{dmi}{dt} = v \frac{dc_i}{dt} = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{dc_i}{dt} \quad (7)$$

$$N_T = k_e [C_i(t) - C_e(t)] \quad (8)$$

بنابراین از ترسیم $\ln m_i$ برحسب زمان خط راستی با شیب β و عرض از مبدأ c به دست خواهد آمد. با یافتن شیب خط می توان h_m را محاسبه کرد. مدل به دست آمده با نتایج تجربی سایر پژوهشگران نیز همخوانی دارد [۵۲]. این پژوهشگران یک سینتیک درجه اول برای رهائش دارو از لیپوزوم را پیشنهاد کرده اند که به نوع دارو بستگی ندارد. شکل های (۶) و (۷) داده های تجربی را برای رهائش داروی تاکرولیموس در بافر فسفات نمکی با $\text{pH} = 7.4$ در لیپوزوم های ساخته شده ارائه می دهند. مقادیر β و h_m برای لیپوزوم های با ساختار مختلف محاسبه و نتایج در جدول (۱) ارائه شده است.



(الف)



(ب)

شکل (۶): منحنی تغییرات لگاریتمی جرم تاکرولیموس درون هسته با

زمان: خطوط پیش بینی مدل، دایره ها نقاط تجربی (الف)

CS/EPC80/TAC و (ب) CS/EPC100/TAC.

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{3h_m}{R} \left[C_i(t) - \frac{C_0 - C_i(t)V_0}{V_e} \right] \quad (15)$$

$$= \alpha - \beta C_i(t)$$

$$\alpha = \frac{3h_m C_0 V_0}{R V_e} \quad (16)$$

$$\beta = \frac{3h_m}{R_1} \left(1 + \frac{V_0}{V_e} \right) = \frac{3h_m}{R} \quad (17)$$

در رابطه (۱۷) از حجم لیپوزوم در مقایسه با حجم محیط رهائش صرف نظر شده است. برای حل این معادله درجه اول نیاز به یک شرط اولیه وجود دارد که از رابطه (۱۸) استفاده می شود.

$$C_i = C_0 \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (18)$$

$$C_i(t) = C_1 e^{-\beta t} + \frac{\beta}{t} \quad (19)$$

در نهایت پروفایل غلظت تاکرولیموس درون هسته لیپوزوم در طول مدت رهائش از رابطه زیر به دست می آید.

$$C_i(t) = \left(C_0 \frac{\alpha}{\beta} \right) e^{-\beta t} + \frac{\alpha}{\beta} \quad (20)$$

میزان داروی رهائش یافته در طی زمان رهائش برای فرمول های مختلف لیپوزوم به روش تجربی اندازه گیری شده است بنابراین پس از یافتن تغییرات غلظت تاکرولیموس در هسته با زمان (رابطه ۲۰) می توان از طریق رابطه (۲۱) میزان داروی باقیمانده در لیپوزوم نسبت به زمان را یافته و با داده های آزمایشگاهی تطبیق داد.

$$m_i(t) = \left(C_0 - \frac{\alpha}{\beta} \right) V_0 e^{-\beta t} + \frac{\alpha}{\beta} V_0 \quad (21)$$

این رابطه به صورت زیر خطی می گردد:

$$\ln m_i = -\beta t + c \quad (22)$$

$$c = \ln \left[\left(C_0 - \frac{\alpha}{\beta} \right) V_0 \right] + \ln \left(\frac{\alpha}{\beta} V_0 \right) \quad (23)$$

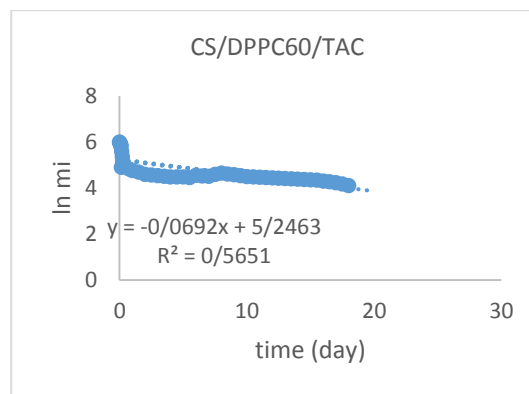
$$= \ln \frac{C_0^2 V_0^3}{V_e}$$

همان طور که از داده های جدول مشخص است بالاترین مقادیر h_m مربوط به لیپوزوم های ساخته شده از لیپید غیر اشباع EPC است که می تواند به ساختار نامتقارن، ناهمگن و نشت کننده لیپید و حجم آزاد بالای بین زنجیره های اسیلی مربوط گردد. سرعت پدیده نفوذ لیپوزوم های EPC بالا است و این لیپوزوم ها بالاترین سرعت رهائش را نیز دارند. کمترین مقادیر h_m نیز مربوط به لیپید اشباع DPPC60 که دمای گذار بالایی دارد می باشد که کمترین سرعت نفوذ و رهائش را دارد. مقادیر h_m به دست آمده برای EPC100، EPC80 و نشان می دهد افزایش غلظت کلسترول در دولایه منجر به کاهش مقادیر h_m می گردد. افزودن کلسترول به دولایه سبب کاهش در حجم آزاد بین زنجیره ها گردید؛ به عبارت دیگر یک ساختار منظم تر شکل گرفته، لیپوزوم ها محکم تر می شوند و تراوش پذیری آنها کاهش می یابد که منجر به کاهش سرعت نفوذ می شود و رهائش دارو را نیز به تأخیر می اندازد.

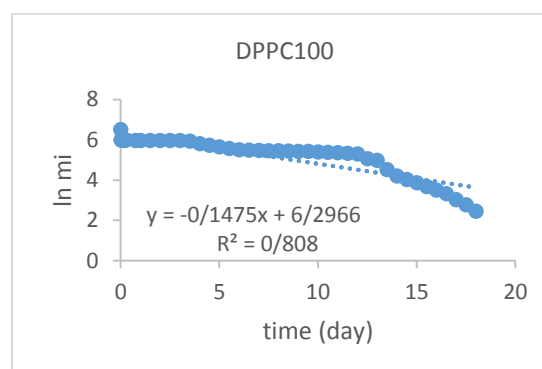
۴- نتیجه گیری

در این تحقیق با بارگذاری داروی تاکرولیموس بر روی پلیمر کیتوسان تلاش شد تا زیست سازگاری حامل افزایش یابد. سپس با افزودن نانو لیپوزوم ها می توان امکان تنظیم سرعت رهائش دلخواه را فراهم آورد. همچنین با به کارگیری پلیمر کیتوسان افزایش بازدهی بارگذاری داروی تاکرولیموس در سامانه طراحی شده، در مقایسه با نتایج تحقیقات گزارش شده در سامانه های مشابه مشاهده شد.

چالش اصلی در کاربرد لیپوزوم ها به عنوان سامانه دارو رسان افزایش پایداری فیزیکی و شیمیایی آنها و فراهم آوردن امکان رهائش کنترل شده دارو با یک سرعت دلخواه می باشد. در این تحقیق با دستکاری نوع لیپید تلاش شد تا این چالش ها برطرف گردد. در مرحله ساخت، ۲ لیپید مختلف مورد استفاده قرار گرفت. بازدهی داروی ذخیره شده در هسته و سرعت رهائش دارو به نوع لیپید و غلظت کلسترول بستگی دارد. لیپوزوم های ساخته شده از لیپید اشباع شده (EPC) بزرگ تر از لیپوزوم های ساخته شده از لیپیدهای اشباع نشده DPPC بود. افزایش غلظت کلسترول در ساختار لیپوزوم منجر



(الف)



(ب)

شکل (۷): منحنی تغییرات لگاریتمی جرم تاکرولیموس درون هسته با

زمان: خطوط پیش بینی مدل، دایره ها نقاط تجربی (الف)

CS/DPPC60/TAC و (ب) CS/DPPC100/TAC

جدول (۱): ثوابت h_m و β به دست آمده از داده های آزمایشگاهی برای ساختارهای مختلف لیپوزوم.

نوع لیپوزوم	β	$R(nm)$	h_m
CS/DPPC60/TAC	۰/۰۶۹۲	۱۰۹±۰/۶	۷/۵۴۲
CS/DPPC100/TAC	۰/۱۴۷۵	۹۹±۰/۵	۱۴/۶۰
CS/EPC80/TAC	۰/۲۸۱۳	۹۵±۱/۴	۲۶/۷۲
CS/EPC100/TAC	۰/۱۴۰۶	۱۰۶±۱/۰۳	۱۴/۹۰

h_m فاکتوری است که بیانگر میزان تراوش پذیری غشا نسبت به مولکول تراوش کننده می باشد. تراوش پذیری به تحرک و حلالیت مولکول تراوش کننده بستگی دارد. تحرک مولکول به اندازه مولکول، ضریب نفوذ آن در غشا و حجم آزاد بین زنجیره ها بستگی دارد؛ که خود تابعی از نوع لیپید سازنده، درجه اشباعیت و دمای گذار فازی آن، غلظت کلسترول در دولایه و دمای محیط رهائش آن است. حلالیت مولکول نیز به نوع ماده، ساختار و ضریب توزیع آن بستگی دارد.

- [8] B. Rasti, S. Jinap & M. R. Mozafari, "Optimization on preparation condition of polyunsaturated fatty acids nanoliposome prepared by Mozafari method", *Journal of Liposome Research*, vol. 24, no. 2, pp. 99-105, 2014.
- [9] M. Makkarian & E. Ameri, "The Effect of Silicon Carbide Ceramic Nanoparticles on the Tribological Properties of SN500HVI Paraffinic Base Oil", *New Process in Material Engineering*, vol. 16, no. 1, pp. 27-41, 2022.
- [10] Danial Jafari Farsaani, Elham Ameri, Bubble Absorption Enhancement in Water-Based Nanofluids Using Nickel Oxide Nanoparticles in the Presence of Surfactant, *New Process in Material Engineering*, 2023, 17(1), 13-27.
- [11] C. Mircioiu, V. Voicu, V. Anuta, A. Tudose, Ch. Celia, D. Paolino, M. Fresta, R. Sandulovici & I. Mircioiu, "Mathematical modeling of release kinetics from supramolecular drug delivery systems", *Pharmaceutics*, vol. 11, p. 140, 2019.
- [12] J. Crank, "The mathematics of diffusion", Oxford University Press: Oxford, 1975.
- [13] K. D. Fugit, "Quantification of factors governing drug release kinetics from nanoparticles: a combined experimental and mechanistic modeling approach", 2014.
- [14] H. Tsuchiya & M. Mizogami, "Interaction of local anesthetics with biomembranes consisting of phospholipids and cholesterol: mechanistic and clinical implications for anesthetic and cardiotoxic effects", *Anesthesiology Research and Practice*, 2013.
- [15] A. Butu & et al. "Liposomal nanodelivery system for proteasome inhibitor anticancer drug bortezomib", *Farmacia*, vol. 63, no. 2, pp. 224-229, 2015.
- [16] G. Enden & S. Avi, "A mathematical model of drug release from liposomes by low frequency ultrasound", *Annals of biomedical engineering*, vol. 37, pp. 2640-2645, 2009.
- [17] J. M. Diamond & K. Yehuda, "Interpretation of nonelectrolyte partition coefficients between dimyristoyl lecithin and water", *The Journal of Membrane Biology*, vol. 17, pp. 121-154, 1974.
- [18] P. T. Mayer & B. D. Anderson, "Transport across 1, 9-decadiene precisely mimics the chemical selectivity of the barrier domain in egg lecithin bilayers", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 91, no. 3, pp. 640-646, 2002.
- به افزایش در اندازه لیپوزوم‌ها گردید. استحکام و میزان فشردگی حاصل از کلسترول به نوع لیپید و غلظت آن بستگی دارد.
- یک مدل‌سازی ریاضی برای بررسی تغییرات غلظت تاکرولیموس درون‌هسته در طول رهایش انجام شد داده‌های تجربی تطابق خوبی با مدل نشان دادند. مدل‌سازی ریاضی رهایش داروی تاکرولیموس از لیپوزوم‌های ساخته شده انجام شد و نتایج حاصل از بخش مدل‌سازی نشان داد که کمینه مقدار رهایش دارو مربوط به DPPC60 با میزان ۷/۵۴۲ می‌باشد.
- ### ۵- منابع
- [1] F. de Meyer & S. Berend, "Effect of cholesterol on the structure of a phospholipid bilayer", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, no. 10, pp. 3654-3658, 2009.
- [2] T. Sengoku, S. Sakuma, S. Satoh, S. Kishi, T. Ogawa, Y. Ohkubo & et al, "Effect of FK506 eye drops on late and delayed-type responses in ocular allergy models", *Clinical & Experimental Allergy*, vol. 33, no. 11, pp. 1555-1560, 2003.
- [3] C. Decker, A. Fahr, J. Kuntsche & S. May, "Selective partitioning of cholesterol and a model drug into liposomes of varying size", *Chemistry and Physics of Lipids*, vol. 165, no. 5, pp. 520-529, 2012.
- [4] M. J. W. Johnston & et al, "Influence of drug-to-lipid ratio on drug release properties and liposome integrity in liposomal doxorubicin formulations," *Journal of liposome research*, vol. 18, no. 2, pp. 145-157, 2008.
- [5] R. Jayachandra Babu, Ch. Li & N. Kanikkannan, "Fatty alcohols, fatty acids, and fatty acid esters as penetration enhancers", *Percutaneous Penetration Enhancers Chemical Methods in Penetration Enhancement: Modification of the Stratum Corneum*, pp. 133-150, 2015.
- [6] M. R. Mozafari, "Nanoliposomes: preparation and analysis", *Liposomes: Methods and protocols, Pharmaceutical Nanocarriers*, vol. 1, pp. 29-50, 2010.
- [7] M. R. Mozafari, C. J. Reed & C. Rostron. "5-Fluorouracil encapsulated in colloidal lipid particles: entrapment, release and cytotoxicity evaluation in an airway cell line", *Journal of Aerosol Medicine and Pulmonary Drug Delivery*, vol. 17, no. 1, pp. 100-100, 2004.

- [31] J. Siepmann, F. Siepmann & A. T. Florence, "Local controlled drug delivery to the brain: mathematical modeling of the underlying mass transport mechanism", *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 314, no. 2, pp. 101-119, 2006.
- [32] D. Caccavo, "An overview on the mathematical modeling of hydrogels' behavior for drug delivery systems", *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 560, no. 175-190, 2019.
- [33] S. Koennings & et al, "Influence of wettability and surface activity on release behavior of hydrophilic substances from lipid matrices", *Journal of Controlled Release*, vol. 119, no. 2, pp. 173-181, 2007.
- [34] A. D. Yohanes, L. Y. Lee & Ch. H. Wang, "Mathematical modeling and simulation of drug release from microspheres: Implications to drug delivery systems", *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 58, no. 12-13, pp. 1274-1325, 2006.
- [35] N. Sahai, G. Manashjit & A. Nabeel, "Mathematical modeling and simulations for developing nanoparticle-based cancer drug delivery systems: a review", *Current Pathobiology Reports*, vol. 9, pp. 1-8, 2021.
- [36] R. Hernandez-Montelongo & et al, "Mathematical modeling of recursive drug delivery with diffusion, equilibrium, and convection coupling", *Mathematics*, vol. 10, no. 13, p. 2171, 2022.
- [37] K. Chakravarty & D. C. Dalal. "Mathematical modelling of liposomal drug release to tumour", *Mathematical Biosciences*, vol. 306, pp. 82-96, 2018.
- [38] F. Haghirsadat & et al, "A comprehensive mathematical model of drug release kinetics from nano-liposomes, derived from optimization studies of cationic PEGylated liposomal doxorubicin formulations for drug-gene delivery", *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, vol. 46, no. 1, pp. 169-177, 2018.
- [39] C. B. Zhao & et al, "Clinical efficacy and immunological impact of tacrolimus in Chinese patients with generalized myasthenia gravis", *International Immunopharmacology*, vol. 11, no. 4, pp. 519-524, 2011.
- [40] S. L. Schreiber & G. R. Crabtree, "The mechanism of action of cyclosporin A and FK506", *Immunology Today*, vol. 13, no. 4, pp. 136-142, 1992.
- [19] T. X. Xiang & B. D. Anderson, "Permeability of acetic acid across gel and liquid-crystalline lipid bilayers conforms to free-surface-area theory", *Biophysical Journal*, vol. 72, no. 1, pp. 223-237, 1997.
- [20] T. X. Xiang & B. D. Anderson, "Influence of chain ordering on the selectivity of dipalmitoylphosphatidylcholine bilayer membranes for permeant size and shape", *Biophysical Journal*, vol. 75, no. 6, pp. 2658-2671, 1998.
- [21] T. X. Xiang & B. D. Anderson, "The barrier domain for solute permeation varies with lipid bilayer phase structure", *The Journal of Membrane Biology*, vol. 165, pp. 77-90, 1998.
- [22] C. Mircioiu & et al, "Mathematical modeling of release kinetics from supramolecular drug delivery systems", *Pharmaceutics*, vol. 11, no. 3, p. 140, 2019.
- [23] P. I. Lee, "Modeling of drug release from matrix systems involving moving boundaries: Approximate analytical solutions", *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 418, no. 1, pp. 18-27, 2011.
- [24] T. Higuchi, "Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspension", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 50, no. 10, pp. 874-875, 1961.
- [25] H. S. Carslaw & J. C. Jaeger, "Conduction of heat in solids", Clarendon, Oxford, 1959.
- [26] T. Koizumi & et al, "Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspension", *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, vol. 23, no.12, pp. 3288-3292, 1975.
- [27] T. J. Roseman & W. I. Higuchi, "Release of medroxyprogesterone acetate from a silicone polymer", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 59, no. 3, pp. 353-357, 1970.
- [28] S. Koennings & et al, "Confocal microscopy for the elucidation of mass transport mechanisms involved in protein release from lipid-based matrices", *Pharmaceutical Research*, vol. 24, pp. 1325-1335, 2007.
- [29] J. M. Rosca & I. W. Vergnaud, "Assessing Bioavailability of Drug Delivery Systems Mathematical", 2005.
- [30] I. Mircioiu & et al, "Dissolution of tamoxifen in biorelevant media. A two phase release model", *Farmacia*, vol. 60, no. 3, 315-24, 2012.

- Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, vol. 115, pp. 73-83, 2017.
- [52] L. Jablonka & et al, "Predicting human pharmacokinetics of liposomal temoporfin using a hybrid in silico model", European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, vol. 149, pp. 121-134, 2020.
- [53] F. Jung & et al, "A comparison of two biorelevant in vitro drug release methods for nanotherapeutics based on advanced physiologically-based pharmacokinetic modelling", European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, vol. 127, pp. 462-470, 2018.
- [54] Ch. M. Wallenwein & et al, "A dialysis-based in vitro drug release assay to study dynamics of the drug-protein transfer of temoporfin liposomes", European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, vol. 1, no. 43, pp. 44-50, 2019.
- [55] L. Xie & et al, "Assessing the drug release from nanoparticles: Overcoming the shortcomings of dialysis by using novel optical techniques and a mathematical model", International Journal of Pharmaceutics, vol. 488, no. 1-2, pp. 108-119, 2015.
- [56] I. Salahshoori & et al, "Simulation-based approaches for drug delivery systems: Navigating advancements, opportunities, and challenges", Journal of Molecular Liquids, p. 123888, 2023.
- [57] E. A. Chacin Ruiz & et al, "Mathematical Modeling of Drug Delivery from Bi-Layered Core-Shell Polymeric Microspheres", 2024.
- [58] D. Caccavo & et al, "Mathematical modelling of the drug release from an ensemble of coated pellets", British Journal of Pharmacology, vol. 174, no. 12, pp. 1797-1809, 2017.
- [59] S. Senarat & et al, "Numerical Mechanistic Modelling of Drug Release from Solvent-Removal Zein-Based In Situ Gel", Pharmaceutics, vol. 15, no. 10, p. 2401, 2023.
- [60] Soundararajan, A., Bao, A., Phillips, W.T., Perez, R., Goins, B.A. (2009). 186[Re] Liposomal doxorubicin (Doxil): in vitro stability, pharmacokinetics, imaging and biodistribution in a head and neck squamous cell carcinoma xenograft model. Nucl. Med. Biol. 36, 515-524.
- [61] J. R. Costa & et al, "Potential chitosan-coated alginate nanoparticles for ocular delivery of daptomycin", European Journal of Clinical [41] P. Marquet & et al, "Comparative clinical trial of the variability factors of the exposure indices used for the drug monitoring of two tacrolimus formulations in kidney transplant recipients", Pharmacological Research, vol. 129, pp. 84-94, 2018.
- [42] R. Kojima & et al, "Release mechanisms of tacrolimus-loaded PLGA and PLA microspheres and immunosuppressive effects of the microspheres in a rat heart transplantation model", International Journal of Pharmaceutics, vol. 492, no. 1-2, pp. 20-27, 2015.
- [43] K. Park & et al, "Injectable, long-acting PLGA formulations: Analyzing PLGA and understanding microparticle formation", Journal of Controlled Release, vol. 304, pp. 125-134, 2019.
- [44] A. N. Versypt, A. N. Ford, D. W. Pack & R. D. Braatz, "Mathematical modeling of drug delivery from autocatalytically degradable PLGA microspheres—A review", Journal of controlled release, vol. 165, no. 1, pp. 29-37, 2013.
- [45] L. Nothnagel & M. G. Wacker, "How to measure release from nanosized carriers?", European Journal of Pharmaceutical Sciences, vol. 120, pp. 199-211, 2018.
- [46] G. F. Gao & et al, "A sensitive in vitro performance assay reveals the in vivo drug release mechanisms of long-acting medroxyprogesterone acetate micro particles", International Journal of Pharmaceutics, vol. 586, p. 119540, 2020.
- [47] J. V. Andhariya & et al, "In vitro-in vivo correlation of parenteral PLGA microspheres: Effect of variable burst release", Journal of Controlled Release, vol. 314, pp. 25-37, 2019.
- [48] J. V. Andhariya & et al, "Development of Level a in vitro-in vivo correlations for peptide loaded PLGA microspheres", Journal of Controlled Release, vol. 308 pp. 1-13, 2019.
- [49] L. Jablonka & et al, "Advanced in silico modeling explains pharmacokinetics and biodistribution of temoporfin nanocrystals in humans", Journal of Controlled Release, vol. 308, pp. 57-70, 2019.
- [50] Sh. Jie & D. J. Burgess, "In vitro–in vivo correlation for complex non-oral drug products: where do we stand?", Journal of Controlled Release, vol. 219, pp. 644-651, 2015.
- [51] Ch. Janas & et al, "The dispersion releaser technology is an effective method for testing drug release from nanosized drug carriers", European

anti-Alzheimer drug tacrine." *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 6.1 (2010): 144-152.

Microbiology & Infectious Diseases, vol. 34, pp. 1255-1262, 2015.

۶- پی نوشت

- [1] Thin Layer
- [2] Sonication Technique
- [3] Extrusion Method
- [4] Microfluidization
- [5] Heating Method
- [6] Mozafari Method
- [7] In Vitro
- [8] Xiang & Anderson
- [9] Lee
- [10] Carlsaw & Jaeger
- [11] Koizumi et al
- [12] Chakravarty & Dalal
- [13] In Vivo
- [14] Soundararajan et al
- [15] Wilson et al

[62] Y. S. Chhonker & et al, "Amphotericin-B entrapped lecithin/chitosan nanoparticles for prolonged ocular application", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 72, pp. 1451-1458, 2015.

[63] P. Hasansheikhi, E. Amery & Z. Alimohammadi, Chitosan hydrogel containing tacrolimus-loaded nanoliposome for ocular drug delivery: physicochemical and stability evaluation", *Nanomedicine Journal*, vol. 12, no. 2, pp. 299-312, 2024.

[64] S. Kanokpanont, "Interaction between PEAA and DOPC liposomes: a possible model for pH-triggered drug delivery", Drexel University, 1996.

[65] Wilson, Barnabas, et al. "Chitosan nanoparticles as a new delivery system for the

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

ارزیابی رفتار خزشی کامپوزیت‌های نانوساختار $Al - Al_3V$ و $Al - (Al_3V - Al_2O_3)$ تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی و اکستروژن گرم

مقاله پژوهشی

سیده زهرا انوری^{۱*}، فتح الله کریم زاده^۲، محمد حسین عنایتی^۲

۱- استادیار، گروه مهندسی مکانیک و متالورژی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

*szanvari@pnu.ac.ir

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۰۳

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۲۹

کلید واژگان:

کامپوزیت زمینه آلومینیم،

آلیاژسازی مکانیکی،

اکستروژن گرم،

خزش.

چکیده

در سال‌های اخیر خواص خزشی و پایداری حرارتی کامپوزیت‌های زمینه آلومینیمی به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است. دلیل این موضوع مقاوم‌سازی هر چه بیشتر این مواد جهت کاربردهای دمای بالا است. به‌طور کلی افزودن ذرات تقویت‌کننده به زمینه آلومینیمی سبب افزایش مقاومت خزشی زمینه می‌شود؛ بنابراین در این پژوهش رفتار خزشی کامپوزیت‌های نانوساختار زمینه آلومینیم حاوی تقویت‌کننده‌های Al_3V و $Al_3V-Al_2O_3$ تولید شده با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، پرس سرد و اکستروژن گرم مورد ارزیابی قرار گرفت. مرفولوژی و ریزساختار نمونه‌های تولید شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. رفتار خزشی نمونه‌ها در محدوده دمایی ۲۵۰ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده نشان داد حضور ذرات تقویت‌کننده Al_3V و $Al_3V-Al_2O_3$ باعث بهبود رفتار خزشی نانو کامپوزیت‌ها شده است و هر دو نمونه نانو کامپوزیتی رفتار خزشی مشابهی از خود نشان دادند. همچنین توان تنش ظاهری در محدوده ۴-۱۰ به دست آمد و به دما و تنش وابستگی زیادی دارد. بررسی‌های انجام شده نشان داد مکانیزم خزش در دماهای مورد مطالعه برای هر دو نمونه صعود نابجایی‌ها است. به‌علاوه، انرژی فعال‌سازی ظاهری برای دو نمونه $Al-(Al_3V-Al_2O_3)$ و $Al-10wt.\%Al_3V$ به ترتیب ۱۷۸ و ۱۶۱ کیلوژول بر مول به دست آمد و بزرگ‌تر از انرژی فعال‌سازی نفوذ خودی در آلومینیم بود. همچنین رفتار خزشی کامپوزیت‌ها همراه با تنش آستانه بود که با افزایش دما کاهش یافت. تصاویر میکروسکوپی سطح شکست نمونه‌های خزشی نشان‌دهنده رفتار شکست ترد نمونه‌ها بود.

Evaluation of Creep Behavior of $Al-Al_3V$ and $Al-(Al_3V-Al_2O_3)$ Nanostructured Composites Produced by Mechanical Alloying and Hot Extrusion

Seyedeh Zahra Anvari^{1*}, Fatollah Karimzadeh², Mohamad Hossein Enayati²

1- Department of Mechanical and Metallurgical Engineering, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran.

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

* szanvari@pnu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Aluminum Matrix Composites,
Mechanical Alloying,
Hot Extrusion,
Creep.

Abstract

In recent years, the creep behavior and thermal stability of aluminum matrix composites have attracted considerable attention due to their potential for high-temperature applications. The addition of reinforcement particles to the aluminum matrix is known to enhance creep resistance. In this study, the creep behavior of aluminum matrix nanocomposites reinforced with Al_3V and $Al_3V-Al_2O_3$ particles fabricated using mechanical alloying, cold pressing, and hot extrusion was investigated. The morphology and microstructure of the produced samples were characterized using scanning electron microscopy (SEM). Creep tests were conducted in the temperature range of 250 to 350 °C. The results demonstrated that the presence of Al_3V and $Al_3V-Al_2O_3$ reinforcements improved the creep resistance of the nanocomposites, with both composites exhibiting similar creep behavior. The true stress exponent was found to be in the range of 4-10, indicating a strong dependence on temperature and stress. The dominant creep mechanism at the tested temperatures was determined to be dislocation climb. The apparent activation energies for $Al-10wt.\%(Al_3V-Al_2O_3)$ and $Al-10wt.\%Al_3V$ composites were 178 and 161 kJ/mol, respectively, which were higher than the self-diffusion activation energy of aluminum. The creep behavior of the composites exhibited a threshold stress that decreased with increasing temperature. Fractography revealed a brittle fracture mode for the creep specimens.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Seyedeh Zahra Anvari, Fatollah Karimzadeh, Mohamad Hossein Enayati, Evaluation of Creep Behavior of $Al-Al_3V$ and $Al-(Al_3V-Al_2O_3)$ Nanostructured Composites Produced by Mechanical Alloying and Hot Extrusion, New Process in Material Engineering, 2025, 19(1), 61-74.

۱- مقدمه

آلیاژهای آلومینیم به دلیل دارا بودن خواص مطلوبی نظیر چگالی کم، استحکام ویژه نسبتاً بالا، مقاومت خوردگی مناسب، رسانایی الکتریکی و حرارتی بالا و همچنین کارپذیری مناسب، کاربرد گسترده‌ای در صنایع هوافضا و اتومبیل‌سازی به خود اختصاص داده‌اند [۱-۳]. یکی از مشکلاتی که آلیاژهای متداول آلومینیم با آن مواجه هستند افت خواص در دمای بالاتر از ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد است که سبب می‌شود این آلیاژها نتوانند در کاربردهای دما بالا با سیستم‌های آلیاژی دیگر رقابت کنند [۴].

دلیل افت خواص مکانیکی این آلیاژها درشت شدن رسوبات استحکام‌بخش و کاهش نقش آن‌ها در استحکام‌بخشی و جلوگیری از رشد دانه‌ها در محدوده دمایی فوق است. نیاز به خواص آلیاژهای آلومینیم و همچنین ضرورت افزایش دمای کاری تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد سبب توسعه گروه جدیدی از آلیاژهای آلومینیم شده که به‌عنوان آلیاژهای دما بالا شناخته می‌شوند [۵-۶].

تکنیک‌های مختلفی نظیر کاهش اندازه دانه، ایجاد محلول جامد و رسوب سختی جهت حفظ استحکام فلزات در دمای بالا مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در حقیقت این روش‌ها را می‌توان در دو گروه طبقه‌بندی کرد:

دسته اول روش‌هایی که با اضافه کردن عناصر مختلف آلیاژ تولید می‌کنند و دسته دوم روش‌هایی با ایجاد یا اضافه کردن تقویت‌کننده به زمینه کامپوزیت تولید می‌کنند [۷]. بر این اساس تحقیقات گسترده‌ای در خصوص آلیاژهای آلومینیم استحکام یافته توسط رسوبات به‌منظور کاربرد در دمای بالا صورت گرفته است [۸-۱۳].

آلیاژهای پایه آلومینیم با برخورداری از چندین ویژگی خاص به‌منظور گسترش آلیاژهای استحکام بالا در دمای بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند. سلول واحد آلومینیم از نوع مکعبی با سطوح مرکزدار بوده و به دلیل برخورداری از ساختار فشرده مقاومت خزشی بسیار مناسبی در مقایسه با سایر ساختارهای کریستالی دارد. علاوه بر این، تشکیل لایه محافظ روئین بسیار پایدار، منجر به مقاومت بالای این آلیاژها در برابر اکسیداسیون می‌شود. جهت کاربردهایی که وزن مسئله

اساسی است، چگالی پایین آلیاژهای آلومینیم سبب می‌شود که این مواد با داشتن نسبت استحکام به وزن بالا بتوانند پاسخگوی این نیاز باشند. به‌علاوه آلیاژهای آلومینیم به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای نسبت به آلیاژهای دما بالا نظیر تیتانیم و نیکل اقتصادی هستند [۱۴].

عناصر آلیاژی موجود در آلیاژهای متداول آلومینیم دارای حد حلالیت قابل توجه (بیش از یک درصد مولی در نمودار فازی تعادلی با آلومینیم) در محدوده دمای بالا هستند. عناصر روی، نقره، منیزیم، لیتیم، گالیم، ژرمانیم، مس و سیلیسیم باعث تشکیل رسوبات پایدار در دمای بالا نمی‌شوند [۱۵]. به‌منظور ساخت آلیاژهای آلومینیم مناسب برای کاربرد در دمای بالا از عناصری باید استفاده شود که خصوصیات زیر را داشته باشند [۱۶]:

- توانایی تشکیل کسر حجمی قابل‌ملاحظه از ترکیبات بین فلزی با آلومینیم و با ساختار مشابه زمینه آلومینیم.

- حد حلالیت کم در دمای بالا به‌منظور عدم انحلال فازهای استحکام‌بخش.

- نفوذپذیری کم در آلومینیم به‌منظور کاهش درشت شدن ذرات فازهای استحکام‌بخش.

در سال‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای در خصوص آلیاژهای آلومینیم استحکام یافته توسط ذرات تقویت‌کننده به‌منظور کاربرد در دمای بالا صورت گرفته است. عناصر آلیاژی موجود در آلیاژهای متداول آلومینیم دارای حد حلالیت قابل توجه در محدوده دمای بالا هستند. فلزات انتقالی حد حلالیت بسیار پایینی در آلومینیم دارند از این رو رسوبات ناشی از ترکیب آلومینیم با فلزات انتقالی قابلیت حفظ استحکام آلیاژهای آلومینیم در دمای بالا را دارند. همچنین سینتیک کند نفوذ عناصر آلیاژی نیز از دیگر الزامات حفظ استحکام به شمار می‌رود که در بین فلزات انتقالی فلز وانا‌دیم کمترین سرعت نفوذ در آلومینیم را داشته و از این رو آلیاژهای آلومینیم حاوی ترکیبات بین فلزی $Al-V$ از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند [۱۷].

آلیاژهای آلومینیم دمای بالا به شمار می‌آید و پودرهای تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی دارای خصوصیتی نظیر یکنواختی ساختار و ترکیب شیمیایی، توزیع یکنواخت رسوبات ایجاد شده و اندازه کوچک‌تر دانه‌ها هستند.

تولید کامپوزیت $Al-Al_3V$ قبلاً در چند مورد محدود انجام شده است اما در این مطالعات تولید این کامپوزیت با ساختار نانو مدنظر قرار نگرفته است. به علاوه در تحقیقات قبلی ارزیابی کاملی از رفتار حرارتی و خواص مکانیکی به خصوص در دمای بالا انجام نشده است. لذا تولید نانو کامپوزیت زمینه آلومینیم حاوی ذرات تقویت کننده Al_3V مورد توجه قرار گرفت. در تحقیق قبلی [۱۹] کامپوزیت‌های نانوساختار $Al-Al_3V$ و $Al-(Al_3V-Al_2O_3)$ با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی و اکستروژن گرم تولید و خواص مکانیکی آن مورد ارزیابی قرار گرفت. از آنجایی که توسعه کامپوزیت‌های زمینه آلومینیمی برای کاربرد در دمای بالا نیاز به درک درستی از تأثیر ذرات تقویت کننده بر رفتار مکانیکی دمای بالای این کامپوزیت‌ها دارد لذا در این پژوهش به منظور ارزیابی خواص دما بالای نمونه‌های تولیدی، رفتار خزشی نمونه‌ها در محدوده دمایی ۲۵۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد.

۲- مواد و روش انجام آزمایش

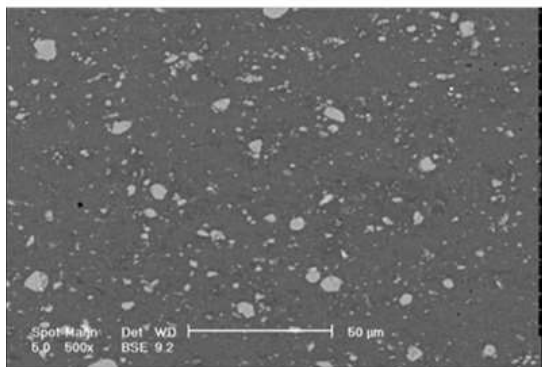
مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل پودر آلومینیم (با خلوص ۹۹/۷٪ و اندازه ذرات کمتر از $100\mu m$)، پودر وانادیم (با خلوص ۹۹/۹۹٪ و اندازه ذرات کمتر از $100\mu m$)، و پودر اکسید وانادیم (با خلوص ۹۹/۹۹٪ و اندازه ذرات کمتر از $5\mu m$) است. جهت تولید کامپوزیت نانوساختار $Al-Al_3V$ ۱۰ wt.% $(Al_3V-Al_2O_3)$ و ۱۰ wt.% $Al-(Al_3V-Al_2O_3)$ از آلیاژسازی مکانیکی، پرس سرد و اکستروژن گرم استفاده شد. برای انجام آلیاژسازی مکانیکی از یک دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای استفاده شد.

جهت انجام فرآیند اکستروژن گرم پودرهای تولید شده ابتدا تحت عملیات پرس سرد قرار گرفتند. جنس قالب مورد استفاده فولاد ساده کربنی CK45 بود. قطعات خامی که توسط پرس سرد تولید شدند تحت فرآیند اکستروژن گرم

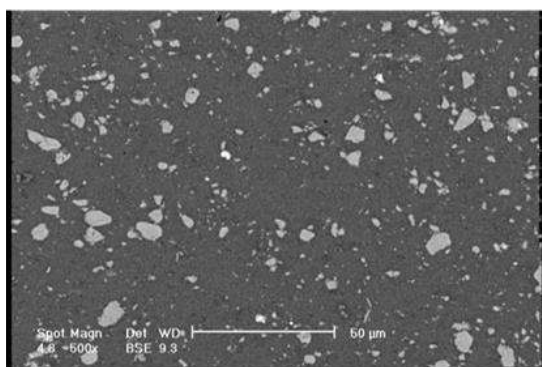
به دلیل حد حلالیت و نفوذپذیری کم فلزات انتقالی در آلومینیم، تولید آلیاژهای آلومینیم دمای بالا توسط روش‌های متداول نظیر ریخته‌گری همواره با محدودیت‌هایی روبه‌رو بوده است. جدایش و تشکیل فازهای ناخواسته از جمله محدودیت‌های این فرآیند محسوب می‌شوند. از این رو برای تولید این آلیاژها از فرآیندهای غیر تعادلی نظیر انجماد سریع و آلیاژسازی مکانیکی استفاده می‌شود [۱۸]. آلیاژسازی مکانیکی به دلیل سادگی فرآیند و همچنین قابلیت تولید محدوده وسیعی از ترکیبات و آلیاژها فرآیند مناسبی جهت تولید این آلیاژها محسوب شود. علاوه بر این تولید مواد نانوساختار توسط این فرآیند امکان‌پذیر است.

به منظور ساخت قطعه از پودر تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی به فرآیندهای فشرده‌سازی و سینتر کردن نیاز است. در هنگام فشرده‌سازی و ساخت قطعات از پودرهای نانوساختار عدم رشد دانه‌ها و فازها و همچنین عدم وقوع تغییرات فازی ناخواسته از اهمیت بالایی برخوردار است. جهت تولید قطعه از پودرهای کامپوزیتی معمولاً از فرآیندهایی مانند پرس گرم استفاده می‌شود. یکی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر به عنوان یک روش مؤثر در قطعه‌سازی از پودرهای نانوساختار مورد توجه قرار گرفته است فرآیند اکستروژن گرم می‌باشد. با استفاده از این روش می‌توان نمونه‌های نانوساختار با تخلخل کم تولید کرد.

با توجه به مطالعات صورت گرفته مشخص شد که آلیاژهای $Al-V$ می‌توانند گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای دمای بالا محسوب شوند. وانادیم با نفوذپذیری و حد حلالیت بسیار پایین در زمینه، مکانیزم رشد نفوذی در دمای بالا را به تعویق می‌اندازد. در این سیستم آلیاژی استحکام بخشی در دمای بالا توسط تشکیل ترکیب بین فلزی Al_3V میسر می‌شود. همچنین تحقیقات نشان داده است که محدودیت‌های زیادی در روش‌های متداول ریخته‌گری برای تولید آلیاژهای $Al-V$ وجود دارد. وجود استحاله‌های متعدد پریته‌کتیک و پیچیدگی‌های موجود در کنترل پارامترهای فرآیند نظیر نرخ سردکنندگی در کنار غیریکنواختی‌های ساختاری و حضور فازهای ناخواسته از جمله مهم‌ترین این محدودیت‌ها است. آلیاژسازی مکانیکی به عنوان یکی از فرآیندهای تولید



(الف)



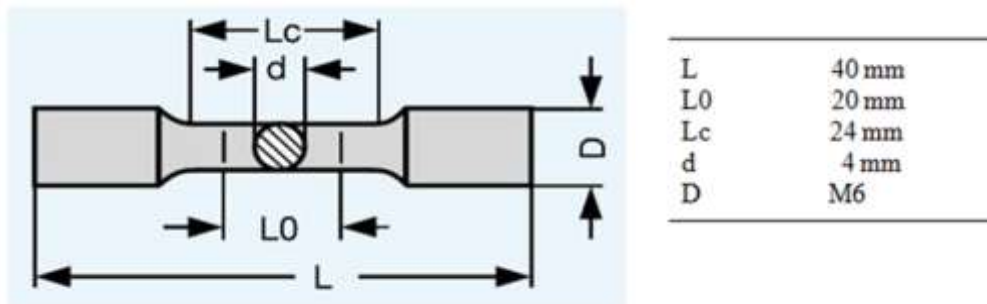
(ب)

شکل (۲): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر کامپوزیت تولیدی: الف) نمونه $Al-10 \text{ wt.}\% Al_3V$ با کد Al-V و ب) نمونه $Al-10 \text{ wt.}\% (Al_3V-Al_2O_3)$ با کد Al-V-O.

قرار گرفتند. جنس قالب مورد استفاده فولاد گرم کار ۱/۲۳۴۴ بود. اکستروژن به صورت مستقیم با سرعت mm/s ۰/۲ و در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد انجام شد. قطر نهایی نمونه ۸mm بود. با توجه به اهداف پژوهش تقویت کننده Al_3V به دو شیوه مستقیم از عناصر سازنده و به صورت غیرمستقیم از احیاء مکانوشیمیایی اکسید وانادیم توسط آلومینیم با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی سنتز شد. مراحل تولید و جزئیات آن در مرجع [۱۹] آورده شده است. جهت بررسی مرفولوژی و ریزساختار ذرات پودر و قطعات تولید شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips-XL30 استفاده شد. تصویر ماکروسکوپی نمونه پرس سرد و اکستروود شده و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر کامپوزیت تولیدی نمونه $Al-10 \text{ wt.}\% Al_3V$ با کد Al-V و نمونه $Al-10 \text{ wt.}\% (Al_3V - Al_2O_3)$ با کد Al-V-O و در شکل‌های (۱) و (۲) دیده می‌شود. به منظور ارزیابی رفتار خزشی نمونه‌های اکستروود شده از دستگاه خزش مدل ATM^۱ ساخت کشور کانادا موجود در شرکت مهندسی ساخت موتورهای توربین بخار استفاده شد. این دستگاه مجهز به گرم کن و کوره برای انجام آزمون خزش تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد است. برای انجام آزمون خزش ابتدا نمونه داخل کوره به دمای مورد نظر رسیده و سپس تحت بار ثابت شروع به تغییر شکل می‌کند. نمونه‌های آزمون خزش مطابق استاندارد DIN 50125 [۲۰] (شکل ۳) تهیه شدند.



شکل (۱): تصویر ماکروسکوپی نمونه پرس سرد و اکستروود شده.



شکل (۳): شکل و ابعاد نمونه خزش بر اساس استاندارد DIN 50125.

۳- نتایج و بحث

به‌طور کلی در کاربردهای مهندسی برای بیان پایداری ساختاری قطعات تحت تنش، در دماهای بالا و در زمان‌های طولانی از آزمون خزش استفاده می‌شود. داده‌های حاصل از آزمون خزش معمولاً به‌صورت میزان کرنش با زمان تحت بار یا تنش ثابت و در دمای ثابت گزارش می‌شود.

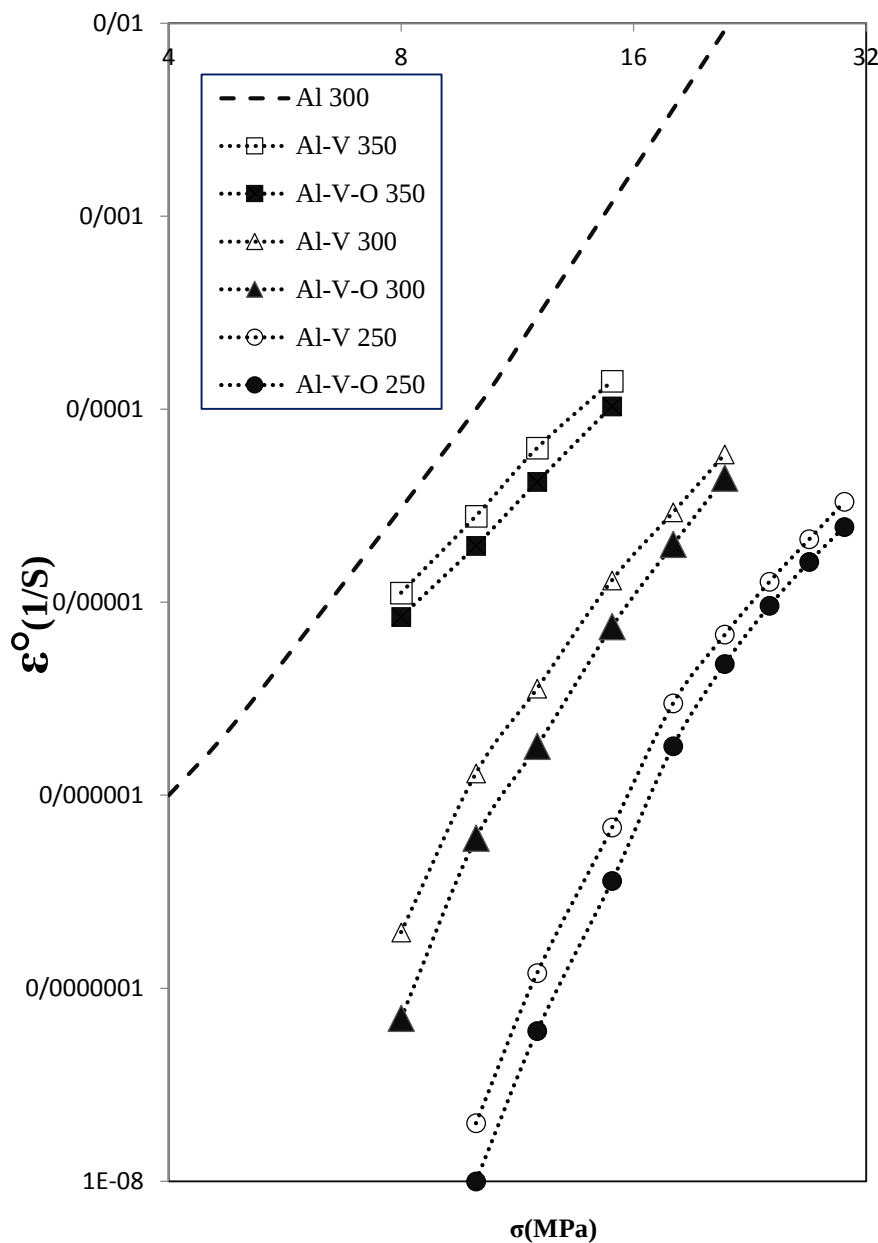
در تغییر شکل پلاستیک دما بالا تحت اعمال تنش، لغزش نابجایی‌ها و فرآیندهای نفوذی می‌توانند به‌طور هم‌زمان در تغییر شکل دخالت داشته باشند. این مکانیزم که بیشتر در تغییر شکل دما بالای فلزات و آلیاژها دیده می‌شود به‌صورت رابطه (۱) بیان می‌شود [۲۱]:

$$\dot{\epsilon}_m = A \sigma^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1)$$

در جایی که $\dot{\epsilon}_m$ نرخ خزش کمینه، A ثابت وابسته به میکروساختار، σ تنش اعمالی، n توان تنش، Q انرژی فعال‌سازی و R ثابت گازها است. مقادیر مختلف توان تنشی در رابطه (۱) نشان‌دهنده مکانیزم‌های مختلف خزشی است. مقدار ۳ نشان‌دهنده کنترل خزش توسط لغزش چسبنده [۲۲]، مقدار ۵ نشان‌دهنده صعود نابجایی‌ها در دمای بالا (نفوذ از طریق شبکه) و مقدار ۸ نیز به معنای کنترل خزش توسط نفوذ است [۲۳-۲۴].

به‌منظور ارزیابی رفتار خزشی، نمونه‌های اکستروود شده تحت آزمون خزش در سه دما در محدوده ۲۵۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. در بررسی رفتار خزش در دمای بالا در مرحله خزش گذرا، نرخ خزش به‌صورت پیوسته کاهش می‌یابد تا اینکه به کمترین مقدار خود می‌رسد در این حالت رفتار خزش به حالت پایدار می‌رسد. در شکل ۴ منحنی لگاریتمی نرخ خزش کمینه خزش (نرخ خزش در مرحله خزش پایدار) برحسب تنش اعمالی برای نمونه‌ها در دماهای مختلف نشان داده شده است. در این شکل هم‌چنین داده‌های مربوط به خزش آلومینیم خالص از مرجع [۲۵] ترسیم شده است. لازم به ذکر است برای هر دو نمونه و در تمامی دماهای مورد آزمون پیش از وقوع خزش پایدار خزش گذرا مشاهده شد. این رفتار در سایر آلیاژهای آلومینیم نیز مشاهده شده است [۲۶-۲۷].

با توجه به شکل (۴) نرخ خزش کمینه دارای گستره وسیعی از مقادیر است و کمترین مقدار آن $10^{-8} \times 1$ است. بهبود رفتار خزشی نانو کامپوزیت‌های تولیدی در مقایسه با رفتار خزشی آلومینیم خالص [۲۵] نشان‌دهنده تأثیر ذرات تقویت‌کننده است. همچنین انحنای منحنی‌های رسم شده شکل ۴ برای دو نمونه $Al-V$ و $Al-V-O$ در دماهای مختلف نشان‌دهنده وجود تنش آستانه است [۲۸-۲۹].



شکل (۴): منحنی لگاریتمی نرخ خزش کمینه برحسب تنش اعمالی برای نمونه‌های Al-V و Al-V-O در دماهای مختلف.

را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این جدول مشاهده می‌شود مقادیر محاسبه شده برای توان تنش، بزرگ‌تر از مقدار ۴/۴ مربوط به آلومینیم خالص [۲۵] است. مقادیر توان تنش بزرگ‌تر از ۴/۴ که نشان‌دهنده وجود تنش آستانه است، توسط بسیاری از محققین برای کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی گزارش شده است [۲۳-۲۴، ۳۰]. همچنین با ترسیم منحنی $\dot{\epsilon}_m$ برحسب $1/T$

جهت تعیین مکانیزم کنترل‌کننده خزش در دمای بالا توان تنش ظاهری n_c از رابطه ۲ محاسبه شد [۲۱]:

$$n_c = \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_m}{\partial \ln \sigma} \right)_T \quad (2)$$

که در این رابطه $\dot{\epsilon}_m$ نرخ خزش کمینه و σ تنش اعمالی است. جدول (۱) محدوده توان تنش محاسبه شده در دماهای مختلف

[۳۱] پاندی و همکارانش^۳ انرژی فعال‌سازی کامپوزیت Al-TiB₂ را ۳۳۹ kJ/mol به دست آوردند [۳۲]. لی و همکاران^۴ مقدار ۱۷۰ kJ/mol را برای کامپوزیت Al₇₀₀₅-Al₂O₃ محاسبه کردند [۲۹].

می‌توان انرژی فعال‌سازی خزش، Q را با استفاده از رابطه (۳) به دست آورد [۳۱]:

$$Q = \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_m}{\partial (-1/RT)} \right]_{\sigma} \quad (3)$$

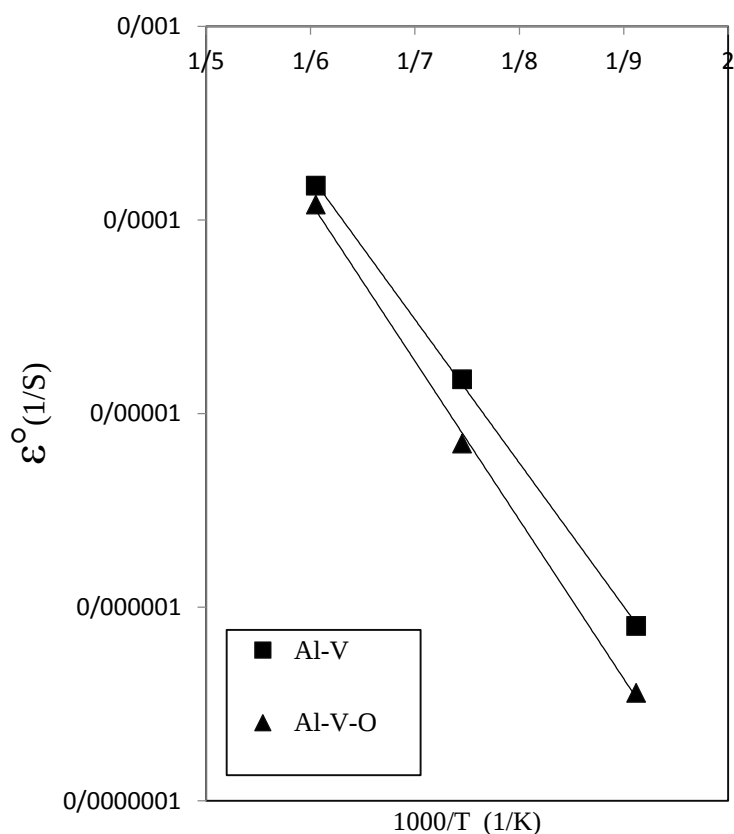
در شکل (۵) منحنی فوق برای هر دو نمونه در تنش ثابت ۱۵ مگاپاسکال رسم شده است. مقادیر انرژی فعال‌سازی برای دو کامپوزیت Al-V و Al-V-O به ترتیب ۱۶۱ و ۱۷۸ kJ/mol به دست آمد. این مقادیر در مقایسه با انرژی فعال‌سازی نفوذ خودی در شبکه برای آلومینیم (۱۴۰ kJ/mol) بیشتر است. نتایج مشابهی برای انرژی فعال‌سازی آلیاژها و کامپوزیت‌های زمینه آلومینیمی گزارش شده است، به‌عنوان مثال استرم و همکاران برای آلیاژ Al-Fe-Si Zr مقدار ۲۵۰ kJ/mol را گزارش کردند

جدول (۱): مقادیر توان تنش محاسبه شده در دماهای مختلف.

نمونه	توان تنش، n		
	۳۵۰ °C	۳۰۰ °C	۲۵۰ °C
Al-V	۴/۱-۵/۴	۴/۹-۷/۲	۴/۸-۹/۵
Al-V-O	۴/۱-۵/۷	۵/۱-۷/۸	۵/۱-۹/۸

جدول (۲): مقادیر تنش آستانه برای دو نمونه در دماهای مختلف.

نمونه	تنش آستانه، σ_{Th} (مگاپاسکال)		
	۳۵۰ °C	۳۰۰ °C	۲۵۰ °C
Al-V	۲/۷	۵/۹	۸/۹
Al-V-O	۳/۳	۶/۱	۹/۴



شکل (۵): منحنی نرخ کرنش کمینه برحسب 1/T در تنش ۱۵ مگاپاسکال.

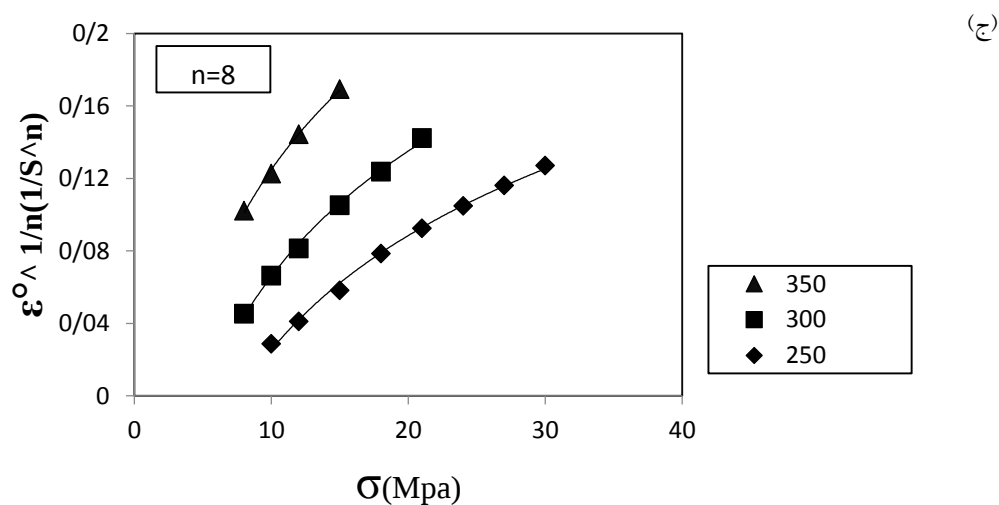
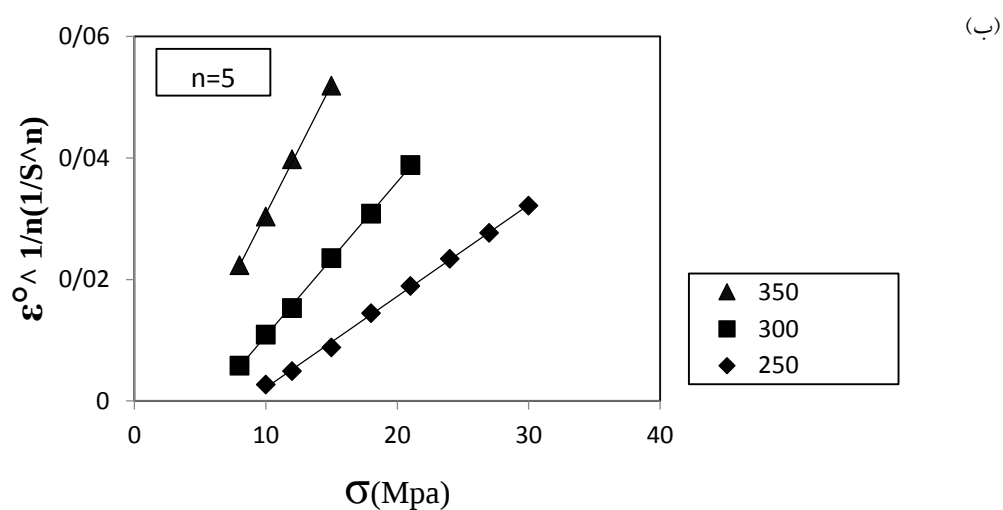
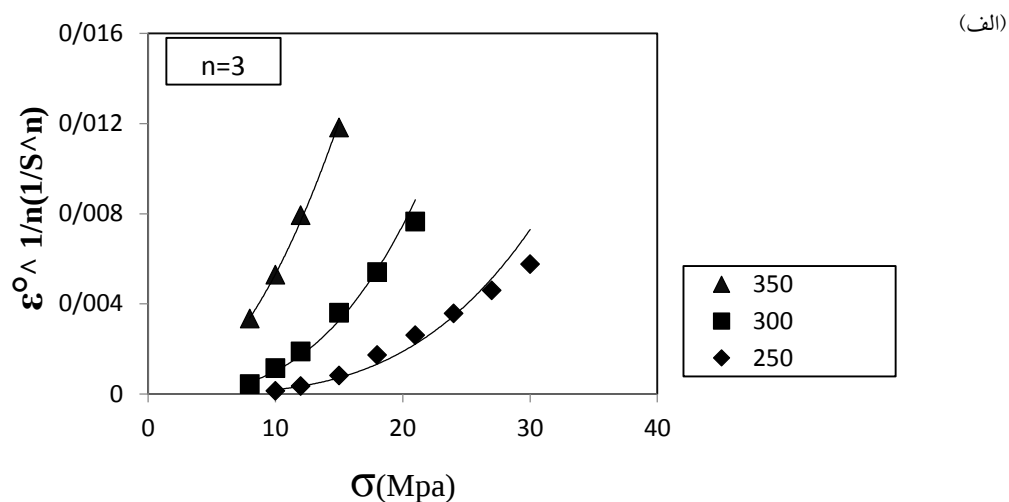
بنابراین با توجه به مقدار به‌دست‌آمده برای توان تنش و انرژی فعال‌سازی خزش و وجود تنش آستانه در رفتار خزشی نمونه‌های کامپوزیتی را می‌توان توسط رابطه خزش توانی اصلاح شده به‌صورت رابطه (۴) بیان کنیم [۲۲ و ۲۷]:

$$\dot{\varepsilon}_m^0 = A(\sigma - \sigma_{Th})^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (4)$$

در جایی که $\dot{\varepsilon}_m^0$ نرخ خزش کمینه، A ثابت وابسته به میکروساختار، σ تنش اعمالی، n توان تنش، Q انرژی فعال‌سازی و R ثابت گازها و σ_{Th} تنش آستانه است. با توجه به رابطه فوق محاسبه تنش آستانه با استفاده از روش برون‌یابی خطی امکان‌پذیر است [۲۸]. بدین منظور منحنی‌های $\dot{\varepsilon}_m^{0/1/n}$ برحسب σ به ازای مقادیر مختلف توان تنش ۸ و ۵، $n=3$ ترسیم شد [۲۱] که در شکل‌های (۶) و (۷) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود تنها برای توان تنش برابر با ۵ منحنی فوق به‌صورت خطی به‌دست‌آمده است؛ بنابراین مقدار تنش آستانه تنشی خواهد بود که در آن مقدار نرخ خزش کمینه برابر صفر باشد. در جدول (۲) مقادیر تنش آستانه برای دو کامپوزیت آورده شده است. همچنین با توجه به خطی شدن منحنی $\dot{\varepsilon}_m^{0/1/n}$ برحسب σ برای هر دو نمونه می‌توان استنتاج کرد که مقدار توان تنش حقیقی برای هر دو نمونه ۵ است. نیلینگ

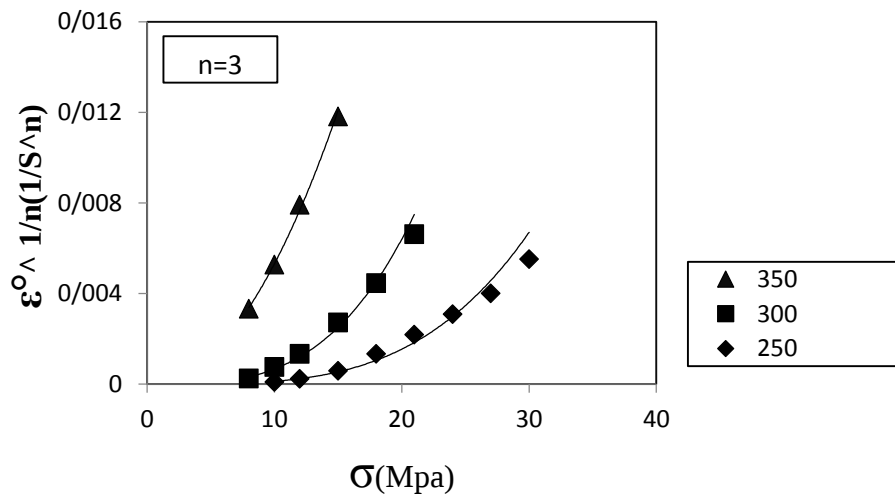
و همکارانش^۵ [۲۷] نیز مقدار تنش آستانه برابر با ۱۲ مگاپاسکال را برای آلیاژ Al که حاوی ذرات تقویت‌کننده $Al_3(Sc-Zr)$ در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست آوردند. همچنین لی و همکارانش [۲۸] تنش آستانه برابر با ۷/۸ مگاپاسکال را برای کامپوزیت $Al7005-Al_2O_3$ در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد گزارش کردند. در پژوهشی که توسط پاندی و همکارانش [۳۲] بر روی رفتار خزشی کامپوزیت $Al - 20vol. \% TiB_2$ انجام شده تنش آستانه ۱۶ و ۱۴ مگاپاسکال به ترتیب در دمای ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست‌آمده است.

وجود تنش آستانه در کامپوزیت‌های تولیدی در این پژوهش به دلیل حضور ذرات فاز Al_3V و Al_2O_3 در زمینه کامپوزیت است. ذرات تقویت‌کننده دارای فصل مشترک غیر همبسته با زمینه هستند و بنابراین انتظار می‌رود که در شرایط خزش این ذرات مانع حرکت نابجایی‌ها شوند. تئوری‌های تنش آستانه در یکی از دو دسته اصلی زیر قرار می‌گیرند، یکی تنش آستانه‌ای که به دلیل افزایش طول خط نابجایی در اثر صعود آن از روی ذرات ایجاد می‌شود و دیگری تنش انفصال^۶ که نابجایی را بعد از صعود آن از روی ذره از فصل مشترک زمینه-ذره جدا می‌کند و باعث ایجاد تنش آستانه می‌کند [۲۱، ۲۷ و ۳۱]. در تنش‌های کمتر از تنش آستانه میزان خزش بسیار ناچیز است.

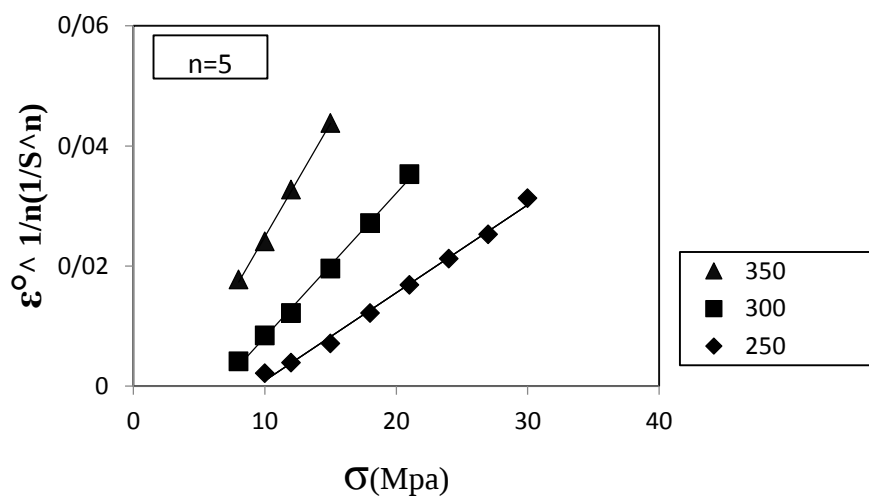


شکل (۶): منحنی‌های $\dot{\epsilon}_m^{1/n}$ برحسب σ برای نمونه $Al-V$ به ازای توان تنش‌ی الف (۳، ب) ۵ و ج) ۸

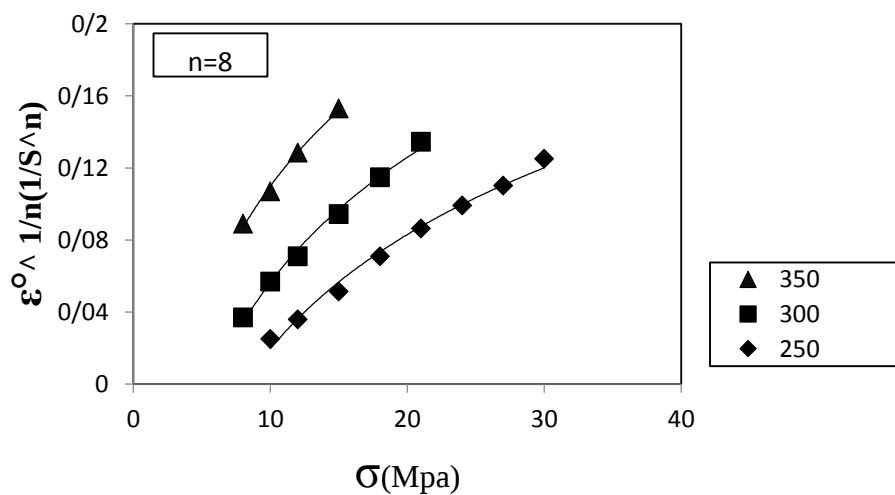
(الف)



(ب)



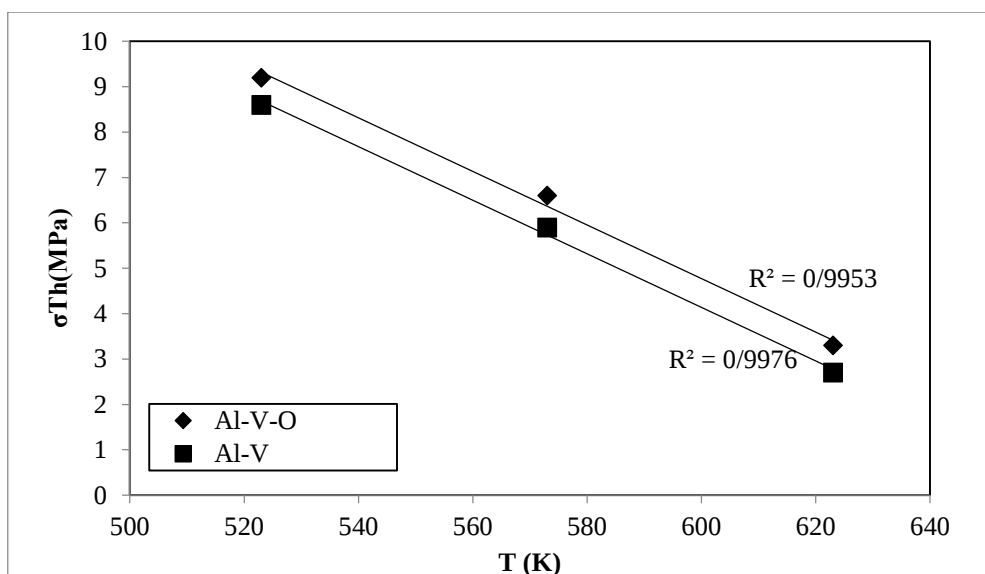
(ج)



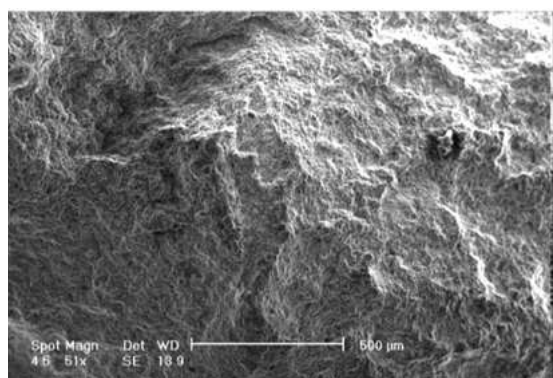
شکل (۷): منحنی‌های $\dot{\epsilon}_m^{1/n}$ بر حسب σ برای نمونه $Al-V-O$ به ازای توان تنش‌ی الف) ۳، ب) ۵ و ج) ۸.

وانگ و همکارانش^[۲۴] نیز با استفاده از این روش و نتایج آزمایشگاهی دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد را برای ناپدید شدن تنش آستانه کامپوزیت آلومینیم ZL109- Al_2O_3 -SiC گزارش کردند. به نظر می‌رسد ناپدید شدن تنش آستانه ناشی از همپوشانی مکانیزم خزشی دیگری با مکانیزم خزش بر مبنای تنش آستانه است.

در شکل (۸) مقادیر تنش آستانه نمونه‌های $Al - V$ و $Al - O$ برحسب دما رسم شده است. رابطه تنش آستانه برحسب دما را برای هر دو نمونه به خوبی می‌توان به صورت خطی با دقت خوبی ($R^2 > 0.995$) بیان کرد. با برون‌یابی این منحنی در تنش آستانه برابر صفر می‌توان دمایی را که در آن تنش آستانه برابر صفر خواهد شد را به دست آورد. این دما برای نمونه $Al - V$ برابر ۳۹۷ درجه سانتی‌گراد و برای نمونه $Al - V - O$ برابر ۴۰۸ درجه سانتی‌گراد است.



شکل (۸): منحنی تنش آستانه برحسب دما برای نمونه‌های مختلف.



(الف)

شکل (۹) تصاویر میکروسکوپی سطح شکست نمونه‌های خزشی را نشان می‌دهد. در هر دو تصویر رفتار شکست نمونه‌ها به صورت ترد است و صفحات کلیواژ دیده می‌شود. چنین میکرو ساختاری توسط آزادی و همکارانش^[۳۴] در بررسی خزش نانو کامپوزیت $Al-SiO_2$ و کیارسی و همکارانش^[۳۵] در بررسی رفتار خزشی آلیاژ AZ91 حاوی ذرات تقویت‌کننده اکسید ایتیریم نیز گزارش شده است.

aluminum alloy", Procedia Engineering, vol. 10, pp. 159-164, 2011.

[3] D. Vojtech, A. Michalcova, J. Pilch, P. Sittner, J. Serak & P. Novak, "Structural characteristics and thermal stability of Al-5.7Cr-2.5Fe-1.3Ti alloy produced by powder metallurgy", Journal of Alloys and Compounds, vol. 475, pp. 151-156, 2009.

[۴] ی. صابری، س. ناطق، ش. میردامادی، "بررسی خواص کامپوزیت متخلخل زمینه آلومینیوم تقویت شده با نانو ذرات کاربید سیلیسیم با روش‌های مختلف ارزیابی خواص خزشی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۲، صفحه ۴۱-۵۶، ۱۳۹۶.

[5] K. E. Knippling, "Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys-Areview", Metallkd, vol. 97, pp. 246-265, 2006.

[6] M. Usluysal, "Creep Behavior Prediction of Al-TiB₂ Metal Matrix Composite using Finite Element", Journal of Science and Technology, vol. 8, no. 4, pp. 6-11, 2018.

[7] V. Monfared, H. R. Bakhsheshi-Rad, M. Razzaghi, D. Toghraie, M. Hekmatifar & F. Berto, "A Review Study for Creep in Different Nanocomposites", Metals and Materials International, vol. 29, pp. 2444-2457, 2023.

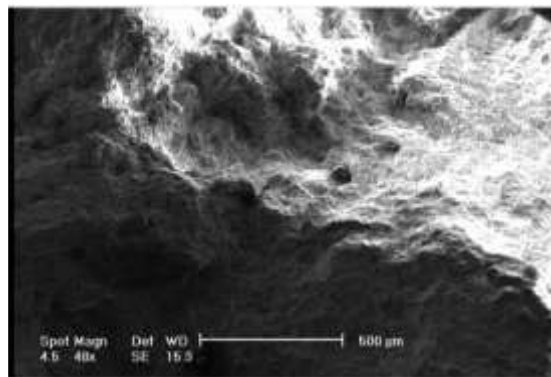
[8] H. Xia & et al, "Effect of In-situ TiB₂ Particles on the Creep Properties of 3wt.% TiB₂/Al-Cu-Mg-Ag Composite", Recent advanced in multicomponent alloys and composites, vol. 74, pp. 4121-4128, 2022.

[9] B. F. Luan, N. Hansen, A. Godfrey, G. H. Wu & Q. Liu, "High strength Al-Al₂O_{3p} composites: optimization of extrusion parameters", Materials and Design, vol. 32, pp. 3810-3817, 2011.

[10] M. S. Zedalis & M. E. Fine, "Precipitation and ostwald ripening in dilute Al base-Zr-V alloys", Metallurgical Transactions A, vol. 17, pp. 2187-2198, 1987.

[11] M. E. Fine, "Precipitation hardening of aluminum alloys", Metallurgical Transactions A, vol. 6A, pp. 625-630, 1975.

[12] Y. C. Chen, M. E. Fine & J. R. Weertman, "Microstructural evolution and mechanical properties of rapidly solidified Al-Zr-V alloys at high temperatures", Acta Metal Materials, vol. 38, pp. 771-780, 1990.



(ب)

شکل (۹): تصویر میکروسکوپی سطح شکست الف) نمونه Al-V و ب) نمونه Al-V-O.

۴- نتیجه گیری

مهم‌ترین نتایج به دست آمده در این پژوهش عبارت‌اند از:

۱- حضور ذرات تقویت کننده Al_3V و $Al_3V-Al_2O_3$ باعث بهبود رفتار خزشی نانو کامپوزیت‌ها شده و رفتار خزشی هر دو نمونه $Al-10wt.\%Al_3V$ و $Al-10wt.\%(Al_3V-Al_2O_3)$ مشابه بود.

۲- رسم منحنی $\epsilon_m^{1/n}$ برحسب σ نشان داد که رفتار خزشی کامپوزیت‌ها همراه با تنش آستانه بود و با افزایش دما کاهش یافت.

۳- توان تنش ظاهری (n) به شدت به دما و تنش وابسته بوده و مقدار آن در محدوده ۴-۱۰ به دست آمد.

۴- انرژی فعال‌سازی ظاهری برای دو نمونه $Al-10wt.\%Al_3V$ و $Al-10wt.\%(Al_3V-Al_2O_3)$ به ترتیب ۱۷۸ و ۱۶۱ کیلوژول بر مول به دست آمد، این مقادیر در مقایسه با انرژی فعال‌سازی نفوذ خودی در شبکه برای آلومینیم ($142 kJ/mol$) بیشتر است.

۵- مکانیزم خزش در دماهای مورد مطالعه صعود نابجایی‌ها به دست آمد.

۵- منابع

[1] W.O. Soboyejo, "Advanced structural materials properties, optimization design and applications", Taylor & Fancies Group LLC, New York, 2006.

[2] S. H. Choi, S. Y. Sung, H. J. Choi, Y. H. Sohn, B. S. Han & K. A. Lee, "High temperature tensile deformation behavior of new heat resistant

- ZL109 alloy composite at high temperature", *Journal of Materials Technology*, vol. 17, no. 4, 2001.
- [25] H. J. Frost & M. F. Ashby, "Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics", Pergamon Press, New York, 1982.
- [26] K. E. Knipling & D.C. Dunand, "Creep resistance of cast and aged Al-0.1Zr and Al-0.1Zr-0.1Ti (at.%) alloys at 300–400 °C", *Scripta Materialia*, vol. 59, pp. 387–390, 2008.
- [27] K. E. Knipling, D. N. Seidman & D. C. Dunand, "Ambient- and high-temperature mechanical properties of isochronally aged Al-0.06Sc, Al-0.06Zr and Al-0.06Sc-0.06Zr (at.%) alloys", *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 943–954, 2011.
- [28] S. Spigarelli, M. Cabibbo, E. Evangelista & S. Cucchieri, "Evaluation of the creep properties of an Al-17Si-1Mg-0.7Cu alloy", *Materials Letters*, vol. 56, pp. 1059–1063, 2002.
- [29] Y. Li & T. G. Langdon, "Creep behavior of a reinforced Al-7005 alloy", *Acta Materialia*, vol. 46, no. 4, pp. 1143–1155, 1998.
- [30] M. K. Premkumar, A. Lawley & M. J. Koczak, "Mechanical behavior of powder metallurgy Al-Fe-Ni alloys", *Materials Science and Engineering A*, vol. 174, pp. 127–139, 1994.
- [31] J. C. Ehrstrom & A. Pineau, "Mechanical properties and microstructure of Al-Fe-X alloys", *Materials Science and Engineering A*, vol. 186, pp. 55–64, 1994.
- [32] A. B. Pandey, R. S. Mishra & Y. R. Mahajan, "High-temperature creep of Al-TiB₂ particulate composites", *Materials Science and Engineering A*, vol. 189, pp. 95–104, 1994.
- [33] M. E. Van Dalen, D. C. Dunand & D. N. Seidman, "Microstructural evolution and creep properties of precipitation-strengthened Al-0.06Sc-0.02Gd and Al-0.06Sc-0.02Yb (at.%) alloys", *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 5224–5237, 2011.
- [34] M. Azadi, A. Behmanesh & H. Aroo, "Creep Behaviors at 275 °C for Aluminum-Matrix Nano-composite under Different Stress Levels", *Archives of Foundry Engineering*, vol. 21, no. 3, pp. 81 – 89, 2021.
- [35] F. Kiarasi, M. Babaei, M. Omid Bidgoli, K. M. Kashyzadeh & K. Asemi, "Mechanical characterization and creep strengthening of AZ91 magnesium alloy by addition of yttrium oxide
- [13] X. Yu, H. Bakhtiari, J. Zhou, M. Omid Bidgoli & K. Asemi, "Investigating the Effect of Reinforcing Particles Size and Content on Tensile and Fatigue Properties of Heat-Treated Al7075-SiC Composites Fabricated by the Stir Casting Method", *Advances in Characterization of Functional Composite Materials*, vol. 74, no. 5, pp. 1859–1869, 2022.
- [14] K. E. Knipling, "Development of a nanoscale precipitation-strengthened creep-resistant aluminum alloy containing trialuminide precipitates", *Department of materials science and engineering, northwestern university*, 2006.
- [15] F. H. Froes, "Rapid solidification of light weight metal alloys", *Materials Science and Engineering A*, vol. 117, pp. 19–32, 1989.
- [16] P. Malek, M. Janecek & B. Smola, "Structure and properties of rapidly solidified Al-Zr-Ti alloys", *Journal of Materials Science*, vol. 35, pp. 2625 – 2633, 2000.
- [17] W. S. Chang & B. C. Muddle, "Trialuminide intermetallic alloys for elevated temperature applications – overview", *Metals and Materials*, vol. 3, pp. 1–15, 1997.
- [18] Y. W. Kim, "Rapid solidification of aluminium-vanadium rich alloys", *Materials Science and Engineering*, vol. 98, pp. 207–211, 1988.
- [19] S. Z. Anvari, F. Karimzadeh & M. H. Enayati, "Synthesis and characterisation of nanostructured Al-Al₃V and Al-(Al₃V-Al₂O₃) composites by powder metallurgy", *materials science and Technology*, vol. 34, no. 2, pp. 1–12, 2017.
- [20] DIN 50125: 2016-12; Testing of Metallic Materials—Tensile Test Pieces. Beuth Verlag GmbH: Berlin, Germany, 2016.
- [21] M. E. Kassner, "Fundamental of creep in metals and alloys", (second Edition) Elsevier, Oxford, UK, 2009.
- [22] E. A. Marquis, D. N. Seidman & D. C. Dunand, "Effect of Mg addition on the creep and yield behavior of an Al-Sc alloy", *Acta Materialia*, 51 pp. 4751–4760, 2003.
- [23] A. M. Farghalli, P. Kyung-Tae & J. L. Enrique, "Creep behavior of discontinuous SiC-Al1 composites", *Materials and Engineering, A*, vol. 50, pp. 21–35, 1992.
- [24] S. Wang, B. Shen, S. Gao, D. Li & M. Tu, "Creep Behavior of Mullite short fiber reinforced

۶- پی‌نوشت

- [1] Automatic Tensile Machines
- [2] Viscous Glide
- [3] Pandey et al
- [4] Li et al
- [5] Knipling et al
- [6] Stress Detachment
- [7] Wang et al

nanoparticles", Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications, vol. 236, no. 8, pp. 1489-1500, 2022.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

سنتز و مشخصه یابی نانو ذرات TiB_2 به روش سل-ژل

ابوالحسن نجفی^{۱*}، غلامرضا خلج^۱، فرزاد سلیمانی^۲

۱- دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران.

۲- استادیار، گروه فنی و مهندسی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

ab_najafi@iust.ac.ir *

مقاله پژوهشی

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۰۵	در این تحقیق، ذرات TiB_2 از طریق روش سل-ژل در ابعاد نانومتری سنتز شد. ابتدا سل در سیستم چهار جزئی آلکوکسید-افزودنی-آب-حلال بر پایه فرآیند شیمیایی سل-ژل تحت شرایط اسیدی آماده شد. تیتانیوم تترا ایزو پروپوکساید و تری متیل بورات به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت. پس از فرآیند هیدرولیز و تشکیل ژل و به دنبال عملیات حرارتی، محصول نانو پودر TiB_2 تهیه گردید. برای ارزیابی سازوکار تشکیل محصول در فرآیند سل-ژل از روش های آنالیز SEM، TEM، DTA/TG، XRD، Raman، FTIR استفاده گردید. داده های FTIR نشان داد که پودر تهیه شده در دمای $900^{\circ}C$ دارای پیوندهای حاوی بور و تیتانیوم بوده و در محدوده عدد موج های $1650-600\text{ cm}^{-1}$ پیوندهای حاوی کربن شناسایی گردیدند. آنالیز DTA نشان داد که جوانه های اولیه ذرات TiB_2 در محدوده $1300^{\circ}C$ تشکیل گردیده است. در بررسی های الگوی پراش اشعه ایکس تشکیل فاز بلوری TiB_2 تأیید گردید و با افزایش دما تا $1430^{\circ}C$ این فاز کامل شد. آنالیز سطحی ذرات سنتز شده، سطح ویژه $153.42\text{ m}^2/\text{g}$ با سطوح متخلخل و با ابعاد مزو را نمایان کرد. نتایج Raman حضور Ti-B در محصول نهایی را نشان داد. نتایج PSA نشان داد که توزیع اندازه ذرات زیر ۵۰ نانومتر است. تصاویر ریزساختاری SEM و TEM نشان داد که ذرات TiB_2 سنتز شده در محدوده زیر ۱۰۰ نانومتر با دامنه توزیع باریک و یکنواخت صورت گرفته است.

Synthesis and Characterization of TiB_2 Nanoparticles by Sol-Gel Method

Abolhasan Najafi^{1*}, Gholamreza Khalaj¹, Farzad Soleymani²

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

2- Department of Engineering, Payame Noor University, Tehran, Iran.

* ab_najafi@iust.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Titanium Diboride,
Synthesis,
Sol-Gel,
Nanoparticles,
Mesoporous.

Abstract

In this research, TiB_2 particles were synthesized through the sol-gel method in nanometer dimensions. First, sol was prepared in the four-component system of alkoxide-dispersant-water-solvent based on the sol-gel chemical process under acidic conditions. Titanium tetraisopropoxide and trimethyl borate were used as raw materials. After the process of hydrolysis and gel formation and following heat treatment, TiB_2 nano powder product was prepared. SEM, TEM, DTA/TG, XRD, Raman, and FTIR analysis methods were used to evaluate the mechanism of product formation in the sol-gel process. FTIR data showed that the powder prepared at the temperature of $900^{\circ}C$ has bonds containing boron and titanium, and bonds containing carbon were identified in the wave number range of $1650-600\text{ cm}^{-1}$. DTA analysis showed that the initial buds of TiB_2 particles were formed in the range of $1300^{\circ}C$. The formation of the TiB_2 crystalline phase was confirmed in X-ray diffraction pattern studies, and this phase was completed by increasing the temperature to $1430^{\circ}C$. The surface analysis of the synthesized particles revealed the specific surface area of $153.42\text{ m}^2/\text{g}$ with porous surfaces and meso dimensions. Raman results showed the presence of Ti-B in the final product. PSA results showed that the particle size distribution is below 50 nm. The microstructure images of SEM and TEM showed that the synthesized TiB_2 particles were in the range below 100 nm with a narrow and uniform distribution range.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Abolhasan Najafi, Gholamreza Khalaj, Farzad Soleymani, Synthesis and Characterization of TiB_2 Nanoparticles by Sol-Gel Method, New Process in Material Engineering, 2025, 19(1), 75-84.

۱- مقدمه

پیشرفت سرامیک‌های غیر اکسیدی به دلیل تقاضا برای دستیابی به دماهای بالا و ترکیب خواص غیرمعمول بوده است. این گروه از لحاظ ماهیت شیمیایی، با سرامیک‌های اکسیدی تفاوت دارند. در ترکیبات اکسیدی پیوندها از نوع یونی بوده و در ساختار شبکه‌ای آنها یون‌های بزرگ اکسیژن حضور دارند و کاتیون‌ها در حفره‌های بین آنها قرار دارند. با این حال ترکیبات غیر اکسیدی از پیوندهای با ویژگی غالب کووالانسی برخوردار بوده و کاتیون‌ها و آنیون‌ها با یکدیگر مکان‌های اصلی شبکه بلوری را پر می‌کنند [۱-۴].

سرامیک‌های غیر اکسیدی به سه دسته اصلی کاربیدها، نیتrideها و بوریدها تقسیم‌بندی می‌شوند. مواد سرامیکی غیر اکسیدی به علت نقطه ذوب بسیار بالای خود، سرامیک‌های دمای فوق بالا^۱ (UHTC) نام گرفته‌اند که در این بین بوریدها زیرمجموعه مهم و حائز اهمیتی را تشکیل داده‌اند [۵-۷]. در علم شیمی، بورید یک ترکیب شیمیایی بین عنصر بور و یک عنصر با الکترون‌گاتیویته کمتر است و در اکثر فلزات بوریدهایی با فرمول MB ، MB_2 ، MB_4 ، MB_6 ، MB_{12} وجود دارد. در این بین دی‌بوریدتیتانیوم یکی از ترکیبات مهم این خانواده به شمار می‌رود. این ماده دارای ساختار هگزاگونال بوده [۸-۱۰] و به دلیل نقطه ذوب بسیار بالا، سختی بالا، مقاومت در برابر شوک حرارتی خوب، ثبات حرارتی بالا و هدایت الکتریکی و حرارتی مناسب، در بسیاری از کاربردهای پیشرفته در صنایع مختلف به‌عنوان یک کاندید اصلی به شمار می‌روند [۱۱-۱۲]. در این راستا یکی از مسائلی که همواره در مورد این ترکیب مطرح و به‌عنوان موضوع اصلی به آن پرداخته شده است، ارائه راهکارهای مناسب سنتز ترکیب دی‌بوریدتیتانیوم به‌منظور دستیابی به محصولی با ویژگی‌های برتر و کنترل شده است. روش‌های مختلفی جهت سنتز این ذرات گزارش شده است که در این میان می‌توان به روش‌های احیای کربوترمیک مخلوط اکسیدبور و اکسیدتیتانیوم، واکنش احتراقی در فاز گازی $Na/TiCl_4/BCl_3$ ، روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار، روش آلیاژسازی مکانیکی و سنتز خود احتراقی اشاره نمود [۱۳-۱۵]. روش‌های مورد اشاره، احتیاج به دمای بالا

به همراه دوره طولانی حرارت‌دهی دارد [۱۶-۱۷]. به دلیل محدودیت‌های بیان شده در روش‌های فوق، رویکرد به روش‌های شیمیایی به دلیل دست‌یابی به همگنی ترکیب شیمیایی در مقیاس مولکولی که اهمیت زیادی در ساخت بدنه‌های سرامیکی پیشرفته دارد یکی از اهداف مهم صنعت سرامیک است. در روش‌های شیمیایی، می‌توان شیوه‌های دقیقی برای تهیه پودرهای سرامیکی در ابعاد زیر میکرون بدون ایجاد آگلومریزاسیون در نظر گرفت. در این میان، روش سل-ژل به‌عنوان یکی از روش‌های معمول شیمیایی مطرح است. در این روش می‌توان پودرهای سرامیکی را در ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر تولید کرد. در این روش، پودرهای ایده‌آل که شامل توزیع همگن، اندازه و شکل کنترل شده و خلوص بالا هستند، با استفاده از مواد پیش سازنده غیرآلی یا آلی فلزی (آلکوکسیدها) تولید می‌شوند [۱۸-۲۲].

سل-ژل یک فرآیند شیمیایی است و شدیداً وابسته به عوامل کنترل سنتز است که اگر این عوامل در حین فرآیند به‌خوبی قابل کنترل نباشند بر خواص محصول بسیار مؤثر خواهند بود. در هنگام تهیه سل یکی از مهم‌ترین عوامل قابل کنترل، عامل pH است [۲۳-۳۰]. به‌عنوان مثال در دهه ۹۰ میلادی، برینکر و همکارانش [۳۱]، مجموعه‌ای از عوامل مؤثر بر سنتز ذرات اکسیدی به روش سل-ژل تهیه کردند که نقش pH در فرآیند تولید این ذرات به‌خوبی بررسی شده بود. پارامتر دیگری که در سنتز این ذرات بسیار حائز اهمیت است، پارامتر دما است. دما در مراحل مختلف سنتز بر تشکیل ذرات و خواص نهایی آن‌ها نقش تعیین‌کننده‌ای دارد [۳۱-۳۳]. در این راستا، زرین-پور و همکاران [۳۴]، مکانیزم سنتز خود احتراقی بوراید تیتانیوم را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، مکانیزم واکنش سنتز خود احتراقی حجمی نانو ذرات بوراید تیتانیوم و از مواد اولیه اکسید تیتانیوم و کاربید بور و احیاکننده منیزیم با استفاده از آنالیز حرارتی DTA، پراش پرتوایکس و مطالعات میکروسکوپی بررسی گردید. در پژوهش دیگری که توسط کمالی و همکاران [۳۵] صورت پذیرفت؛ نانو ذرات TiO_2 به روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه شد. سنتز ذرات TiB_2 می‌تواند به کمک احیای اکسید بور و تیتانیوم توسط منیزیم در دمای اتاق صورت پذیرد. واکنش توسط

سنتز نانو مواد، مطرح است و همین طور با درک عمیق از پارامترهای pH و دما و تأثیر آنها بر خواص نهایی محصول در سیستم شیمیایی سل-ژل می توان به مکانیزم های جدید و فناوری های نو دست یافت.

۲- مواد و روش آزمایش

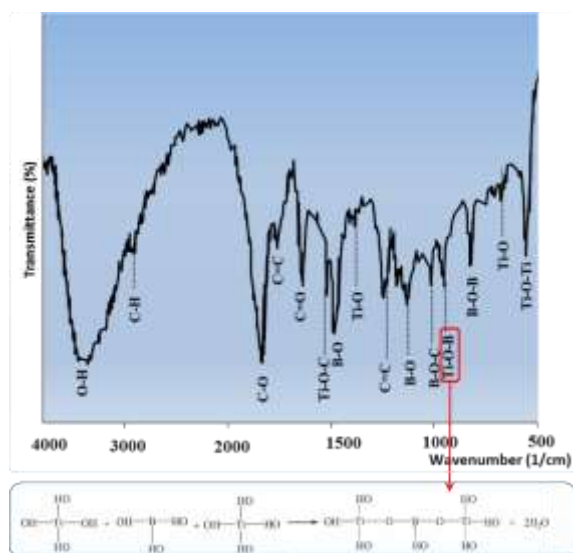
با توجه به حساسیت و دقت مورد نیاز در سنتز ذرات TiB_2 از طریق مسیر سل-ژل، مواد زیر با خلوص بالا انتخاب شدند: تیتانیوم ایزوپروپوکساید (IV) (TTIP, Sigma-Aldrich)، تترامیل بورات (TMB, Merck Ag Germany)، رزین فنولیک (RIL 800, Resitan Co., Iran)، هیدروکسید سدیم (NaOH, Merck Ag Germany)، اسید کلریدریک (Germany, Merck Ag)، ایزوپروپیل الکل (Mercer Ag, Germany) DMF، (Ag, Germany) و آب دو بار تقطیر.

روش کار به این صورت است که ابتدا محلول تیتانیوم تترایزوپروپیل پروپوکساید به ۱۰۰ ml محلول ایزوپروپیل الکل اضافه شد و به مدت ۱ ساعت زمان داده شد تا کاملاً پیش سازنده Ti در الکل حل شود سپس ۳۰ ml آب به آرامی به محلول اضافه گردید. محلول تحت سیستم برگشت پذیر توسط همزن مغناطیسی کاملاً همگن و یکنواخت گردید. در ادامه با کامل شدن واکنش های هیدرولیز، ذرات $Ti(OH)_4$ در داخل سل تشکیل شدند. در ادامه ۸۰ میلی لیتر تری متیل بورات در ۱۰۰ میلی لیتر دی متیل فرمالدئید (DMF) حل شد و ۲ گرم رزین فنولیک به محلول اضافه گردید. سپس ۳۰ میلی لیتر آب مقطر به آرامی به محلول اضافه شد. همین طور سیستم در یک سیستم برگشت پذیر (دستگاه مبرد) همزن مغناطیسی کاملاً همگن و یکنواخت گردید. سپس سل های حاوی ذرات جامد $Ti(OH)_4$ و $B(OH)_3$ در هم مخلوط شده و جهت پایدارسازی ذرات و جلوگیری از تشکیل توده، افزودنی APC به مقدار لازم (۰/۰۷) به سوسپانسیون اضافه گردید. با افزایش دما و گذشت زمان ذرات به هم پیوسته و تشکیل ژل تر می دهند. ژل به دست آمده در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت جهت تکمیل مرحله پیرسازی نگهداری و سپس در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و در خلأ ۱۰ میلی بار به مدت ۵

آسیاب مخلوط پودرهای اکسید بور و اکسید تیتانیوم توسط فلز منیزیم در دمای اتاق صورت گرفته که در شرایط مناسب واکنش تبدیل کمتر از ۲ ساعت انجام می پذیرد. پیشرفت واکنش در زمان های مختلف آسیاب توسط تفرق اشعه ی ایکس انجام پذیرفت آنالیز تفرق اشعه ایکس وجود ترکیبات TiB_2 و MgO را اثبات نمود. در این روش ذرات TiB_2 نهایی با اندازه ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر تهیه شدند. صبوری و همکاران [۳۶]، پودر کامپوزیتی TiB_2 و کاربید بور را از روش شیمیایی سل ژل سنتز و مورد بررسی قرار دادند. مواد اولیه شامل کاربید بور، آلکوکسید تیتانیوم، تترایزوپروپوکساید و آب به عنوان عامل هیدرولیز کننده است. با انجام واکنش هیدرولیز، تترایزوپروپوکساید تیتانیوم توسط آب به فاز آمورف $Ti(OH)_4$ تبدیل می شود که این ماده در دمای بیش از ۱۰۰°C به اکسید تیتانیوم تبدیل می شود. پودر حاصل شده با استفاده از روش های تفرق اشعه ی ایکس و آنالیز حرارتی و SEM مورد بررسی قرار گرفت. حداقل دما جهت شروع واکنش مابین کاربید بور و اکسید تیتانیوم برابر ۶۵۰°C بود؛ که در این دما به مدت یک ساعت واکنش مذکور به صورت ناقص انجام می شود. با افزایش دما تا ۸۵۰°C شدت پیک مربوط به فاز TiB_2 افزایش یافته و از شدت پیک فاز اکسید تیتانیوم کاسته می شود. با افزایش زمان از یک به سه ساعت اندازه ذرات رشد زیادی یافته و واکنش تبدیل TiO_2 به TiB_2 نیز کامل می شود. با بررسی پیشرفت واکنش در دماهای مختلف و در زمان های از یک تا سه ساعت مشخص شد که شرایط بهینه لازم جهت پیشرفت و تکمیل واکنش زمان دو ساعت در کمینه دمایی ۶۵۰°C است [۳۶].

پژوهش حاضر به بررسی سنتز نانو ذرات TiB_2 با استفاده از مواد پیش سازنده آلکوکسیدی به روش سل-ژل می پردازد که یک ایده نو و جدید در حوزه سنتز ذرات نانو بوریدی است. تکنیک سل-ژل در سنتز این نانو ذرات به کاهش اندازه آنها در مقایسه با روش های رایج کمک بیشتری می کند. این روش یکنواختی شیمیایی و خلوص را بیشتر کرده و مشکلات افزایش دمای فرآیندهای مشابه را ندارد. بنابراین استفاده از روش شیمیایی سل-ژل به عنوان یک روش پیشرفته جهت رسیدن به محصول با خواص مهندسی بالا در حوزه

در قدم اول لازم بود که پیوندهای سطحی ایجاد شده در ژل که به صورت پودر در آمده است بررسی شود زیرا یکی از مواردی که جهت دستیابی به نانو ذرات TiB_2 با خواص یکسان مورد نیاز است وجود یکنواختی در ساختار ژل تهیه شده است. به عبارت دیگر اگر اتم‌های تیتانیوم، بور و کربن در ساختار ژل به طور همگن در کنار یکدیگر قرار نگیرند نمی توان انتظار داشت که نانو ذرات منتج از ژل تهیه شده از نظر خواص از ویژگی‌های یکسانی برخوردار باشند. در این راستا از آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز استفاده شد و طیف به دست آمده از ژل تهیه شده مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۱).



شکل (۱): آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز ژل خشک شده.

همان طور که در این شکل مشاهده می شود طیف به دست آمده از ژل حاوی پیش سازنده های تیتانیوم، بور و کربن از پیک های متعددی در 500 الی 4000 cm^{-1} تشکیل شده است. با توجه به طیف سل، وجود یک نوار جذبی در عدد موج 3200 cm^{-1} را می توان به حالت ارتعاشی گروه -OH های نسبت داد. پیک ها در عددهای موج 1400 cm^{-1} و 600 و 800 در ارتباط با پیوند Ti-O در ساختار مشاهده می شود. سایر قله های متمایز در 1150 - 1450 تا 1500 - 1700 cm^{-1} در این طیف می تواند به C-C، C-O، C=C نمایه شود که مربوط به گروه های رزین فنلی است. پیوندهای B-O-B و

ساعت خشک شد. به منظور حذف آب ساختاری و مواد فرار ژل پودری، در دمای 700 درجه سانتی گراد تحت اتمسفر Ar به مدت ۱ ساعت پیرولیز شد؛ و در یک کوره الکتریکی (Carbolite 1600) در اتمسفر Ar با دبی ۱۰۰ میلی لیتر در دقیقه عملیات حرارتی شد. از آنالیز FTIR برای بررسی و تشخیص نوع پیوندهای موجود بین اجزاء در نمونه ها استفاده گردید. دستگاه مورد استفاده در این آزمایش از نوع SHIMADZU 8400s ساخت کشور ژاپن بوده و در محدوده طول موج 4000 - 14000 cm^{-1} به کار گرفته شد. اشعه ایکس تولید شده توسط دستگاه Philips xpert از طریق لامپ Cu- $K\alpha$ با طول موج $1.54\text{\AA}$ تأمین گردید. جهت آنالیز DTA/TG از دستگاه PCSTA 409 ساخت شرکت NETZSCH کشور آلمان استفاده شد. سرعت گرمایش نمونه در این آزمایش $10^\circ C/min$ است. به منظور شناسایی پیوندهای موجود در پودرهای سنتز شده از طیف رامان استفاده گردید.

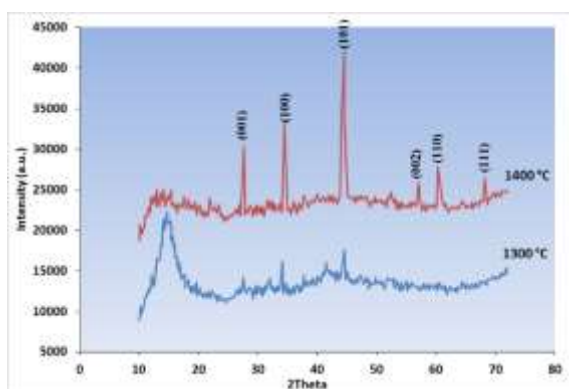
طیف های رامان نمونه ها توسط دستگاه اسپکترومتر رامان (RAMAN, Almega Thermo Nicolet Dispersive) تهیه شد. لیزر مورد استفاده در این دستگاه، لیزر با طول موج $532nm$ بود. ایزوترم های جذب و واجذب با استفاده از دستگاه Belsorp II تهیه گردید. کلیه نمونه ها در دمای حدود $190^\circ C$ و در خلأ گاز زدایی شدند. توزیع اندازه تخلخل های موجود در سطح ذرات با استفاده از روش BJH با دستگاه مدل BELSORP Mini II صورت گرفت؛ و در آخر سطح ویژه نمونه ها نیز با استفاده از روش BET با دستگاه مدل BELSORP Mini II محاسبه گردید. به منظور بررسی شکل ذرات و آنالیز کیفی و کمی سطح، از میکروسکوپ های الکترونی روبشی JEOL (JSM-7600F) استفاده شد. با این تکنیک می توان اطلاعات دقیقی در مورد اندازه، شکل و توزیع ذرات به دست آورد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد استفاده ساخت JEOL (JSM-2100F) بود.

۳- نتایج و بحث

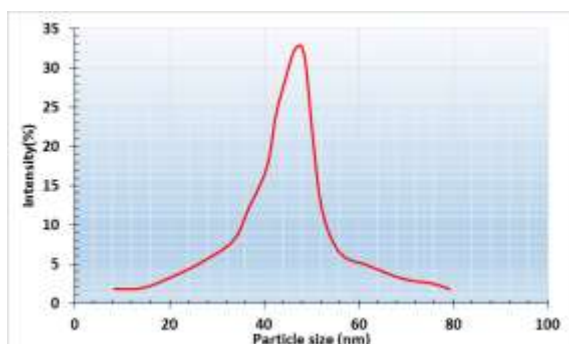
تشکیل جوانه‌های TiB_2 نسبت داده می‌شود که در نهایت به تولید ذرات TiB_2 می‌انجامد.

فرآیندهای احیای کربوترمال اکسیدهای بور و تیتانیوم و به دنبال آن تشکیل جوانه‌های TiB_2 در دماهای حدود $1300^{\circ}C$ اتفاق می‌افتد و کریستالیزه شدن آنها و رشدشان در زمان دماهای بالاتر صورت می‌گیرد. به‌طوری‌که در دماهای $1350^{\circ}C$ و $1400^{\circ}C$ فازهای TiB_2 تشکیل و پایدار گردیده است و فاز اضافی از الگوهای اشعه X مطابق با شکل (۳) شناسایی نشده است. لازم به ذکر است قبل از عملیات حرارتی پودر خام، عملیات پیرولیز جهت زدودن مواد فرار نظیر مواد آلی در رزین فنولیک و ترکیبات هیدراته شامل پیوندهای حاوی OH در محصولات واکنش‌های هیدرولیز صورت می‌گیرد. این عامل باعث ایجاد باندهای آزاد و سطح مخصوص بالا در پودرهای پیرولیز شده جهت اتصال بهتر عناصر B و Ti در سنتز ذرات TiB_2 می‌شوند [۳۲].

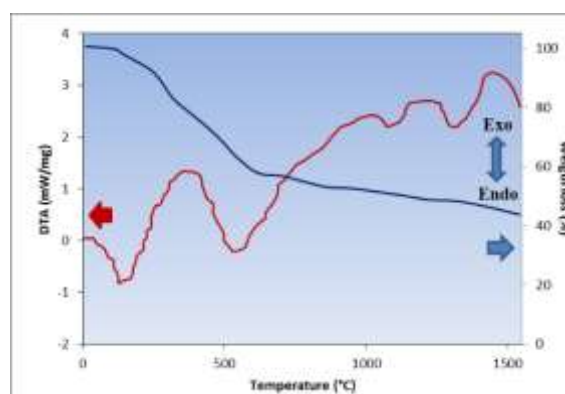


شکل (۳): الگوی پراش اشعه X پودر عملیات حرارتی شده در $1300^{\circ}C$ و $1400^{\circ}C$ با سرعت $10^{\circ}C/min$ برای ۱ ساعت.

در شکل (۴) منحنی توزیع اندازه ذرات نمونه نانو دی‌بورید تیتانیوم سنتز شده در شرایط بهینه فرآیندی مشاهده می‌شود.



B-O مربوط به با اعداد موج $1195/7$ ، $881/4$ و 1460 cm^{-1} است. آنچه مشخص است که یک تعامل متقابل بین پیش-سازهای کربن، بور و اکسیژن وجود دارد که در طول تشکیل ژل گروه پیوندی B-O-C در عدد موج 1030 cm^{-1} تشکیل داده‌اند و همین‌طور در عدد موج محدوده 1530 گروه پیوندی Ti-O-C cm^{-1} تشکیل شده است. با توجه به اختلاط عناصر اولیه Ti و B در ابعاد مولکولی و در نهایت اندرکنش مناسب در دماهای پایین، به دلیل کوتاه شدن مسیر نفوذ این عناصر، سنتز ذرات TiB_2 تحت شرایط آسان‌تری از نظر دما و زمان انجام می‌شود. جهت تعیین حداقل دمای لازم جهت تشکیل جوانه‌های TiB_2 از ژل تهیه شده به‌دست آمده از پیش سازنده‌های مورد استفاده جهت سنتز ترکیب دی‌بورید تیتانیوم از آنالیز حرارتی DTA/TG استفاده شد (شکل ۲).

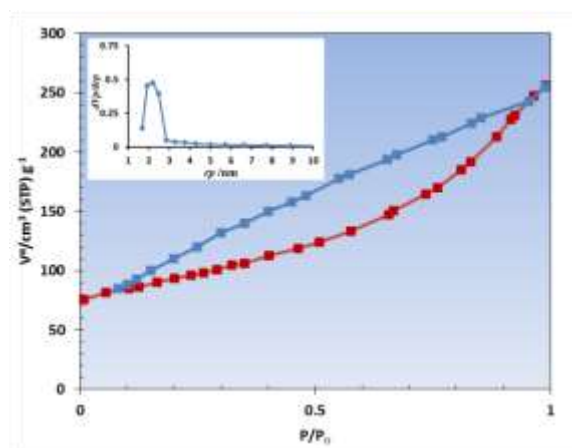


شکل (۲): آنالیز DTA/TG ژل پودر سنتز شده.

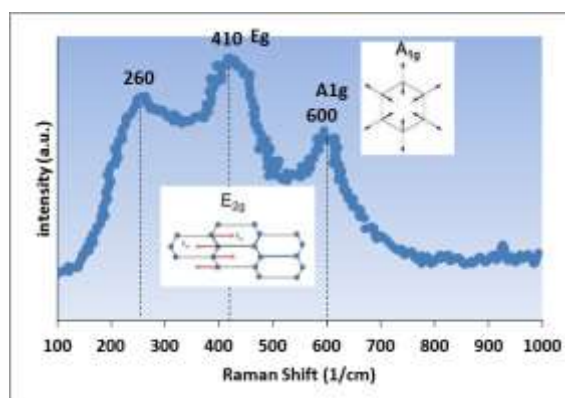
همان‌طور که مشاهده می‌شود در منحنی DTA به‌دست آمده از ژل خشک دو پیک گرماگیر در محدوده دمایی $150^{\circ}C$ و $550^{\circ}C$ مشاهده می‌شود که به ترتیب به خروج آب‌های ساختاری و مواد فرار است؛ و همراه با کاهش وزن در حدود ۴۰ درصد است. در ادامه با افزایش دما و گذشت زمان در دماهای حدود $1073^{\circ}C$ یک استحالته گرماگیر روی می‌دهد؛ که با کاهش وزن حدود ۲ درصد همراه است. گزارش‌ها نشان می‌دهد که این استحالته مربوط به تبدیلات فازی ترکیبات حاوی بور از حالت کندانس به حالت گازی است که البته نقش کربن هم در این تبدیلات مؤثر است [۳۶]. در ادامه با افزایش دما و گذشت زمان در دماهای حدود $1300^{\circ}C$ پیک گرماگیری مشاهده می‌گردد که به واکنش‌های گرماگیر

شکل (۴): توزیع اندازه ذرات نمونه نانو پودر TiB_2 سنتز شده در $1400^\circ C$ به مدت ۱ ساعت.

بر اساس اطلاعات این منحنی مشخص است که محصول نهایی از اندازه ذرات کوچک تر از ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده است و بیشترین درصد تجمعی ذرات از اندازه حدودی ۳۰ نانومتر برخوردارند. همچنین توزیع اندازه ذرات محصول سنتز شده از توزیع باریکی برخوردار است که این امر نشان-دهنده یکنواختی محصول و شرایط کنترل شده فرآیندی جهت شکل گیری یکسان ذرات می باشد. اسپکتروسکوپی رامان یکی از ابزارهای قدرتمند در بررسی تشکیل شبکه بلوری ترکیبات بین فلزی از جمله TiB_2 است. این ابزار که به ارتعاشات فونونی حاصل از شبکه گسترده اتمی در ساختار بلوری وابسته است به خوبی قادر است اطلاعات لازم را در زمینه تشکیل و یا عدم تشکیل فاز TiB_2 در اختیار قرار دهد. در شکل (۵) طیف مربوط به نمونه نانو پودر TiB_2 سنتز شده در شرایط بهینه مشاهده می شود.



شکل (۶): منحنی ایزوترم جذب و واجذب نانو پودر TiB_2 .

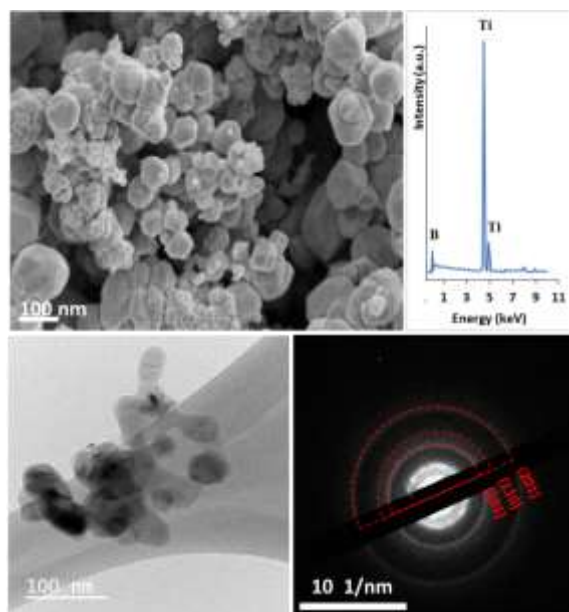


شکل (۵): طیف رامان نمونه نانو پودر TiB_2 سنتز شده در

$1400^\circ C$ به مدت ۱ ساعت.

شکل (۷) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه حرارت داده شده در دمای $1400^\circ C$ و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می دهند. همان طور که مشاهده می شود؛ اولاً ذرات سنتز شده دارای مورفولوژی یکنواخت با توزیع اندازه ذرات باریک می باشد، ثانیاً محدوده اندازه ذرات TiB_2 سنتز شده زیر ۵۰ نانومتر می باشد. تصویر TEM به همراه الگوی پراش سنتز شده پودر در دمای $1400^\circ C$ با زمان نگهداری ۱ ساعت در شکل (۷) نشان داده شده است. می توان مشاهده

همان طور که ملاحظه می شود سه باند در موقعیت های ۲۶۰، ۴۰۹ و 598 cm^{-1} مشاهده می شود که ارتعاشات اتمی باندهای Ti-B در شبکه بلوری ترکیب دی بورید تیتانیوم نسبت داده می شود. همچنین در این طیف هیچ پیکی در محدوده ۶۰۵ و 1054 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوندهای B-C و Ti-C مشاهده نمی شود که این امر با نتایج به دست آمده مطابقت



شکل (۷): تصاویر TEM/SEM نانو پودر TiB_2 سنتز شده در دمای $1400^{\circ}C$ و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت.

۴- نتیجه گیری

هدف از انجام این تحقیق بررسی پارامترهای فرآیند و شرایط عملیات حرارتی بر تشکیل فازها و خواص ریزساختاری پودر TiB_2 بود. بررسی های پیوندی از پودر خام وجود اختلاط مواد اولیه را در ابعاد مولکولی اثبات می کند به طوری که در طیف FTIR پودر سنتز شده، پیوند Ti-O-B در محدوده شناسایی گردید. نتایج DTA نشان داد که جوانه های ذرات پودر TiB_2 در محدوده دمای $1300^{\circ}C$ تشکیل و در دمای $1400^{\circ}C$ رشد و تکمیل می گردند. نتایج پراش اشعه X، مؤید تشکیل فاز تیتانیوم دی بوراید در دمای $1400^{\circ}C$ و زمان نگهداری ۱ ساعت می باشد؛ و بلورک های به دست آمده در عدد ۵ nm حاصل شد. تصویر ریزساختاری از پودر سنتز شده نشان داد که اولاً مورفولوژی پودرهای TiB_2 سنتز شده در دمای $1400^{\circ}C$ هم شکل بوده و ثانیاً میانگین اندازه پودرهای سنتز شده بسیار ریزدانه و در ابعاد نانومتری (زیر ۵۰ نانومتر) می باشند.

۵- منابع

[1] A. Rabiezadeh, A. Ataie & A. M. Hadian, "Sintering of $Al_2O_3-TiB_2$ Nano-Composite Derived from Milling Assisted Sol-Gel Method", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 33, pp. 58-64, 2012.

کرد که ذرات TiB_2 سنتز شده دارای توزیع تک اندازه با سطح مقطع مشابه و مورفولوژی گوشه دار می باشد. علاوه بر این، به نظر می رسد که ذرات TiB_2 دارای اندازه متوسط ۲۰ تا ۶۰ نانومتر است. الگوی پراش این ذرات نشان می دهد که نانو ذرات TiB_2 به تدریج داده از فاز آمورف به بلوری تبدیل شده اند.

امروزه استفاده از روش های جدید در تولید نانو ذرات با خواص مطلوب و کمینه انرژی مصرفی به خصوص روش سل-ژل بسیار جذاب شده است. در فرآیند سنتز نانو ذرات و نانوکامپوزیت ها به روش سل-ژل می توان از قابلیت های شیمیایی کلویدها به خوبی استفاده کرد [۳۸-۳۹]. در مورد سنتز نانو ذرات کاربید TiB_2 به روش سل-ژل تحقیقات فراوانی توسط گروه های مختلفی انجام گردیده است [۱-۱۵] و آنچه که بررسی شده است معمولاً از مواد اولیه مناسبی جهت رسیدن به محصول کاملاً مهندسی نظیر ابعاد ذرات در محدوده نانو، توزیع ذرات در محدوده یکنواخت و سطح ذرات متخلخل، جهت بهبود سنتز پذیری و درجه خلوص بسیار بالا انجام نشده است؛ بنابراین محققین این تحقیق تلاش کرده اند با انتخاب مواد اولیه مناسب و مسیر انجام آزمایش های دقیق به محصول پیشرفته دست یابند.

مزیت این روش نسبت به روش های سنتز TiB_2 استفاده هم زمان از دو آلکوکسید حاوی ذرات بور و تیتانیوم و به دست آوردن ترکیب استوکیومتری آنها در محیط الکلی می باشد. همان طور که می دانیم حلال آلکوکسید بور، حلال خاصی است و حلال آلکوکسید تیتانیوم متفاوت از آلکوکسید بور است بنابراین تلفیق این دو حلال احتیاج به تحقیقات و دستاوردهای آزمایشگاهی فراوان است که تیم تحقیقاتی ما بعد از چند سال کار کردن در زمینه سل-ژل به آن دست یافته اند که در کارهای بعدی گزارش خواهد شد. دلیل عدم مقایسه با کارهای دیگران این است که مقاله ای در ارتباط با استفاده هم زمان دو آلکوکسید مخصوصاً آلکوکسید بور در منابع علمی یافت نشد؛ بنابراین ما مقایسه آنچنان در این زمینه نداشتیم.

Materials Characterization, vol. 73, pp. 96-103, 2012.

[12] L. Ma, J. Yu, X. Guo, B. Xie, H. Gong, Y. Zhang, Y. Zhai & X. Wu, "Preparation and Sintering of Ultrafine TiB_2 Powders", Ceramics International, vol. 44, no. 4, pp. 4491-4495, 2018.

[13] Z. Fu & R. Koc, "Sintering Properties of TiB_2 Synthesized from Carbon Coated Precursors", in Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites XI, Hoboken: John Wiley & Sons, pp. 171-182, 2017.

[14] V. Moradi, L. Nikzad, I. Mobasherpour & M. Razavi, "Low Temperature Synthesis of Titanium Diboride by Carbothermal Method", Ceramics International, vol. 44, pp. 19421-19426, 2018.

[15] S. Song, T. Zhang, C. Xie, J. Zhou, R. Li & Q. Zhen, "Growth Behavior of TiB_2 Hexagonal Plates Prepared via a Molten-Salt-Mediated Carbothermal Reduction", Journal of the American Ceramic Society, vol. 103, pp. 719-723, 2020.

[16] V. B. O. P. Raman, O. P. Bahl & U. Dhawan, "Synthesis of Silicon Carbide through the Sol-Gel Process from Different Precursors", Journal of Materials Science, vol. 30, pp. 2686-2693, 1995.

[17] F. Sharifi, Z. Mahmoodi, S. M. Mesgari-Abbasi, A. Najafi & G. Khalaj, "Synthesis and Characterization of Mesoporous TiC Nanopowder/Nanowhisker with Low Residual Carbon Processed by Sol-Gel Method", Journal of Materials Research and Technology, vol. 22, pp. 2462-2472, 2023.

[18] O. Fakhimi, A. Najafi & G. Khalaj, "A Facile Route to Obtain Al_2O_3 Nanopowder via Recycling Aluminum Cans by Sol-Gel Method", Materials Research Express, vol. 7, no. 4, p. 045008, 2020.

[19] Y. Tong, Z. Hu, M. Wang, C. Yang & J. Xu, "Higher Ablative Resistance Performance of $CF-ZrO_2/ZrC$ Composites by an In-Situ Sol-Gel Method", Composites Science and Technology, vol. 227, p. 109625, 2022.

[20] S. N. Katea, L. Riekehr & G. Westin, "Synthesis of Nano-Phase ZrC by Carbothermal Reduction Using a ZrO_2 -Carbon Nano-Composite", Journal of the European Ceramic Society, vol. 41, no. 1, pp. 62-72, 2021.

[2] S. Guo, "Densification of ZrB_2 -Based Composites and Their Mechanical and Physical Properties: A Review", Journal of the European Ceramic Society, vol. 29, no. 6, pp. 995-1011, 2009.

[3] M. Rahmani-Azad, A. Najafi, N. Rahmani-Azad & G. Khalaj, "Improvement of ZrB_2 Nanopowder Synthesis by Sol-Gel Method via Zirconium Alkoxide/Boric Acid Precursors", Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 103, no. 1, pp. 87-96, 2022.

[4] S. Mayakannan, R. Rathinam, R. Saminathan, R. Deepalakshmi, M. Gopal, J. Hillary, S. Nanthakumar, V. Y. Ganvir & P. Singh, "Analysis of Spectroscopic, Morphological Characterization and Interaction of Dye Molecules for the Surface Modification of TiB_2 Nanoparticles", Journal of Nanomaterials, vol. 2022, 2022.

[5] W. Tang, Z. Zheng, Y. Wu, J. Wang, L. Jun & J. Liu, "Synthesis of TiB_2 Nanocrystalline Powder by Mechanical Alloying", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 16, no. 3, pp. 613-617, 2006.

[6] L. Bača & N. Stelzer, "Adapting of Sol-Gel Process for Preparation of TiB_2 Powder from Low-Cost Precursors", Journal of the European Ceramic Society, vol. 28, no. 5, pp. 907-911, 2008.

[7] Z. Qin, J. Zhang, J. Wang & C. Ke, "Novel Sustainable Silicothermic Synthesis of Phase-Pure TiB_2 Fine Powder", Journal of Alloys and Compounds, vol. 834, p. 155213, 2020.

[8] G. Brahma Raju, A. Mukhopadhyay, B. Basu, S. Kumar & Thimmappa, "Review on Ultra-High Temperature Boride Ceramics", Ceramics International, vol. 111, 2020.

[9] J. Yu, M. Li, Y. Zhang, H. Gong & L. Zhou, "Synthesis of TiB_2 Powders via Carbothermal Reduction of TiO_2 , HBO_2 , and Carbon Black", Ceramics International, vol. 42, no. 4, pp. 5512-5516, 2016.

[10] J. Yu, M. Li, A. Abbas, Y. Zhang, H. Gong, X. Wang, L. Zhou & H. Liu, "Carbothermal Reduction Synthesis of TiB_2 Ultrafine Powders", Ceramics International, vol. 42, no. 3, pp. 3916-3920, 2016.

[11] A. Nozari, A. Ataie & S. Heshmati-Manesh, "Synthesis and Characterization of Nano-Structured TiB_2 Processed by Milling Assisted SHS Route",

- [30] Y. Miao, X. Wang, P. Firbas et al., "Ultra-Fine Zirconium Diboride Powders Prepared by a Combined Sol-Gel and Spark Plasma Sintering Technique", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 77, pp. 636-641, 2016.
- [31] C. J. Brinker & G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, 1990.
- [32] G. Khalaj, F. Soleymani, F. Sharifi & A. Najafi, "Evaluation of APC Impact on Controlling Precursors Properties in the Sol for Synthesizing Meso Porous ZrC Nanopowder through Sol-Gel Process", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 26, pp. 6182-6192, 2023.
- [33] A. Najafi, F. Sharifi, S. M. Mesgari-Abbasi & G. Khalaj, "Influence of pH and Temperature Parameters on the Sol-Gel Synthesis Process of Meso Porous ZrC Nanopowder", *Ceramics International*, vol. 48, no. 18, pp. 26725-26731, 2022.
- [34] H. Zarrinpour, S. Firoozi & V. Milani, "Ignition and Chemical Mechanisms of Volume Combustion Synthesis of Titanium Diboride", *Ceramics International*, vol. 42, no. 9, pp. 11217-11223, 2016.
- [35] A. Kamali & M. Boolurian, "Mechanical Routes in TiB_2 Synthesis", *Scientific Student Congress of Material and Metallurgy*, pp. 642-647, 2010.
- [36] Z. Sabouri, H. Abdizadeh & H. Baharvandi, "Characterization of Barium Titanate-Bore Carbide Ceramic Nanocomposite Films by a Sol-Gel Process", 6th Iranian Ceramic Congress, pp. 1-14, 2008.
- [37] I. S. Seog & C. H. Kim, "Preparation of Monodispersed Spherical Silicon Carbide by the Sol-Gel Method", *Journal of Materials Science*, vol. 28, pp. 3277-3282, 1993.
- [38] الف. نجفی، م. خوئینی و م. امانی، "سنتر و مشخصه یابی خواص نانو ذرات مزومخلخل سیلیکاتی توخالی با استفاده از قالب پلی استایرن"، *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۱۴، شماره ۱، صفحه ۴۵-۵۴، ۱۳۹۹.
- [21] A. Najafi, M. Khoeini, G. Khalaj & A. Sahebgharan, "Synthesis of Silver Nanoparticles from Electronic Scrap by Chemical Reduction", *Materials Research Express*, vol. 8, no. 12, p. 125009, 2021.
- [22] F. Zhan, H. Zhang, K. Xv, M. Zhu, Y. Zheng & P. La, "Review on Preparation of Zirconium Carbide and Boride Ceramic Powders", *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 23, no. 5, pp. 694-708, 2022.
- [23] F. Arianpour, F. Kazemi & H. R. Rezaie, "Thermodynamic Study of Zirconium Carbide Synthesis via a Low-Temperature Pyrovacuum Method", *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 56, pp. 969-977, 2020.
- [24] Y. Zhang & H. Sun, "Effects of Gelation Temperature, Water, Polyethylene Glycol on Morphology of ZrB_2 Particles Synthesized by Sol-Gel Method", *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 19, no. 4, pp. 355-359, 2018.
- [25] A. Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie & N. Ehsani, "Synthesis and Characterization of Silicon Carbide Nano Powder by Sol-Gel Processing", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, vol. 8, no. 2, 2011.
- [26] M. Arabi, A. Ostovan, J. Li, X. Wang, Z. Zhang, J. Choo & L. Chen, "Molecular Imprinting: Green Perspectives and Strategies", *Advanced Materials*, vol. 33, no. 30, p. e2100543, 2021.
- [27] M. Arabi, A. Ostovan, A. R. Bagheri, X. Guo, J. Li, J. Ma & L. Chen, "Hydrophilic Molecularly Imprinted Nanospheres for the Extraction of Rhodamine B Followed by HPLC Analysis: A Green Approach and Hazardous Waste Elimination", *Talanta*, vol. 215, p. 120933, 2020.
- [28] A. Ostovan, M. Arabi, Y. Wang, J. Li, B. Li, X. Wang & L. Chen, "Greenificated Molecularly Imprinted Materials for Advanced Applications", *Advanced Materials*, vol. 34, no. 42, p. e2203154, 2022.
- [29] C. Zeng, K. Tong, M. Zhang, Q. Huang, Z. Su, C. Yang ... & W. Song, "The Effect of Sol-Gel Process on the Microstructure and Particle Size of $ZrC-SiC$ Composite Powders", *Ceramics International*, vol. 46, no. 4, pp. 5244-5251, 2020.

۶- پی نوشت

- [1] Ultra High Temperature Ceramic (UHTC)
[2] Brinker et al

[۳۹] الف. نجفی، غ. ر. خلیج و م. رحمانی آزاد، "سنتز و مشخصه یابی نانو ذرات ZrB_2 با استفاده از روش سل-ژل"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۶، شماره ۵، صفحه ۴۱-۵۲، ۱۴۰۱.