

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال هجدهم - شماره دوم - تابستان ۱۴۰۳ (شماره پیاپی ۶۹)، صص. ۱۴-۱

فصلنامه علمی پژوهشی

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

مشخصه‌یابی، ارزیابی زیستی و بررسی خواص ضدباکتریایی شیشه زیست‌فعال پایه سیلیکاتی اصلاح شده با

استرانسیم در حضور مقادیر بالای منیزیم

نیلوفر کولیوند^۱، رضا احمدی^۲، امیرحسین مغنیان^{۳*}

مقاله پژوهشی

۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی

۲- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

۳- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

* moghanian@eng.ikiu.ac.ir

چکیده

۶۰SiO₂-(۳۶-x)CaO-۴P₂O₅-۵SrO-(۸،۱۰)MgO در این پژوهش، شیشه‌های زیست‌فعال پایه سیلیکاتی اصلاح شده با استرانسیم اکسید بر پایه آن‌ها توسط آزمون‌های مشخصه‌یابی، ارزیابی‌های زیستی و آزمون (*In vitro*) (درصد مولی) به روش سل-ژل سنتز شدند و خواص زیست‌فعالی برون‌تنی (میزان تغییر در مقدار عناصر به XRF) بررسی گردید. طبق نتایج طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (MRSA) ضدباکتریایی در مقابل باکتری‌های مرسا (۴/۹۹ درصد بود که این امر حاکی از $2.2 \pm 2.66\%$ و $4.99 \pm 2.66\%$ به ترتیب برابر با SBG10M و SBG8M بطور میانگین قبل و پس از سنتز، برای نمونه (پیک‌های مشخصه XRD تأثیرگذاری ناچیز فرآیند سنتز بر روی ترکیب شیمیایی نهایی نمونه‌ها است. همچنین طبق نتایج طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (مشاهده گردید که این نتیجه توسط SBF پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBG8M) تنها در نمونه HA هیدروکسی‌آپاتایت (ضمن اینکه طبق نتایج ارزیابی‌های زیستی،) نیز تأیید شد. SEM مشاهده بلورهای کروی هیدروکسی‌آپاتایت در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (و نیز کاهش OD، ۹/۹۳ افزایش مقدار منیزیم اکسید از ۸ به ۱۰ درصد مولی، منجر به کاهش ۶/۷۴، ۴/۸۷ و ۱۷/۶۵ درصدی در میزان چگالی نوری (به ترتیب در روزهای ۱، ۳ و ۷ کشت در محیط کشت برون‌تنی گردید. علاوه بر این افزایش ALP ۱۲/۱۶ و ۲۴/۳۰ درصدی در فعالیت فسفات قلیایی (مقدار منیزیم اکسید، منجر به کاهش ۱۸/۵۳ درصدی خواص ضدباکتریایی گردید؛ بنابراین حضور مقادیر بالای ۸ و ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست‌فعال، منجر به کاهش زیست‌فعالی برون‌تنی و خواص ضدباکتریایی آن‌ها می‌گردد.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۱۹

پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۳۱

کلید واژگان:

شیشه زیست‌فعال پایه سیلیکاتی

هیدروکسی‌آپاتایت

برون‌تنی

استرانسیم

منیزیم

Characterization, Biological Evaluation, and Investigation of Antibacterial Properties of Silicate-Based Bioactive Glass Modified with Strontium in the Presence of High Amounts of Magnesium

Niloufar Kolivand¹, Reza Ahmadi², Amirhossein Moghanian^{3*}, Morteza Thaghafi Yazdi³

1- Master of Materials Engineering, Department of Materials Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

3- Associate Professor, Department of Materials Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

* moghanian@eng.ikiu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Silicate-Based Bioactive Glass

Hydroxyapatite

In Vitro

Strontium

Magnesium.

Abstract

In this research, silicate-based bioactive glasses modified with strontium oxide based on 60SiO₂-(36-x)CaO-4P₂O₅-5SrO-(8,10)MgO (molar percentage) were synthesized by sol-gel method and the bioactive properties their *in vitro* properties were investigated by characterization tests, biological evaluations and antibacterial tests against Mrsa bacteria (MRSA). According to the results of X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), the amount of change in the amount of elements on average before and after synthesis, for SBG8M and SBG10M samples was equal to 2.202±4.08% and 4.99±2.66%, respectively, which indicates a negligible effect the synthesis process is based on the final chemical composition of the samples. Also, according to the X-ray diffraction (XRD) results, the characteristic peaks of hydroxyapatite (HA) were observed only in the SBG8M sample after 14 days of immersion in the simulated body solution (SBF), which Scanning electron microscopy (SEM) was also confirmed. Besides, according to the results of biological evaluations, increasing the amount of magnesium oxide from 8 to 10 mol percent, led to a decrease of 6.74%, 4.87%, and 17.65% in the amount of optical density (OD) and also a decrease of 9.93%, 12.16% and 24.30% in alkaline phosphatase (ALP) activity on days 1, 3 and 7 respectively of culture *in vitro* culture medium. In addition, increasing the amount of magnesium oxide led to a decrease of 18.53% in antibacterial properties. Therefore, the presence of high amounts of 8 and 10 mol percent magnesium oxide in the chemical composition of bioactive glasses leads to a decrease in their *in vitro* bioactivity and antibacterial properties.

۱- مقدمه

پیشگیری و درمان نواقص استخوانی در اثر تصادف، انواع بیماری‌ها نظیر سرطان، مشکل ترکم استخوان ناشی از افزایش سن و ابتلا به پوکی استخوان^۱، اختلالات مادرزادی در استخوان و نیز عفونت پس از عمل جراحی، همیشه به عنوان یک مسئله مهم و چالش برانگیز برای متخصصان حوزه پزشکی بوده است که دستیابی به راه‌حلی ایمن به منظور رفع مشکلات ناشی از آن‌ها، نویدبخش ارتقا روند درمان و نیز افزایش اطمینان خاطر بیماران در مواجهه با بیماری‌ها می‌باشد [۲-۱]. طبق مطالعات پیشین، یکی از بهترین راهکارها به منظور ترمیم نقایص استخوانی در پزشکی باز ساختی^۲، پیوند استخوانی^۳ است که یکی از اساسی‌ترین محدودیت‌های روش مذکور، عدم دسترسی آسان به محل بافت آسیب‌دیده می‌باشد [۴-۳]. ضمن اینکه استفاده از کاشتنی‌های فلزی نیز با وجود داشتن خواص مطلوب آن‌ها نسبت به مواد غیرفلزی، به دلیل ایجاد خوردگی و سایش پس از واکنش با بافت اطراف محل پیوند، رهایش کنترل نشده یون‌ها، تضعیف پیوند بین کاشتنی و استخوان و به تبع آن عدم تشکیل بافت استخوانی جدید محدود شده است [۵]. با این وجود تلاش‌ها به منظور طراحی و سنتز مواد زیستی به عنوان جایگزین‌های مصنوعی ایده‌آل بدون نیاز به جراحی‌های مکرر و نسبتاً ناموفق در کنار داشتن خواص زیست‌سازگار^۵ مطلوب با بافت بدن، در حوزه مهندسی [۶-۸]. بافت معطوف گردیده است شیشه‌های زیست‌فعال^۷ با داشتن قابلیت‌هایی نظیر استخوان‌زایی^۸، هدایت رشد استخوانی^۹ و زیست‌فعالی^{۱۰} بسیار بالا، یکی از گزینه‌های امیدوارکننده در حوزه کاربردهای درمانی مهندسی بافت هستند است [۱۰-۹]. همچنین شیشه‌های زیست‌فعال پس از قرارگیری در محلول شیشه‌سازی شده بدن^{۱۱} به صورت برون‌تنی^{۱۲}، با تشکیل یک لایه هیدروکسی‌آپاتایت^{۱۳} بر روی سطح خود، توانایی [۱۱-۱۲]. علاوه بر این برقراری پیوند با بافت بدن را دارند شیشه‌های زیست‌فعال پایه سیلیکاتی با ترکیبات شیمیایی خاص، دارای قابلیت‌های منحصر به فردی نظیر القای

رگ‌زایی^{۱۴} در طی انحلال شبکه شیشه در محلول شیشه‌سازی شده بدن [۱۶-۱۳] و خواص ضد باکتریایی^{۱۵} توأم با خواص ضدالتهابی^{۱۶} هستند [۱۸-۱۷] که این امر بیانگر قابلیت بالای آن‌ها در بازسازی^{۱۷} استخوان، دارورسانی^{۱۸} و ترمیم زخم^{۱۹} می‌باشد [۲۱-۱۹]. ضمن اینکه اولین ترکیب شیشه توسط $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ زیست‌فعال بر پایه پروفوسور هنج و همکاران^{۲۰} در سال ۱۹۶۹ با نام شیشه ۴۵^{۴۵} طراحی و به روش ذوبی^{۲۱} سنتز گردید. زیست‌فعال ۵^{۴۵} و پس از آن نیز ترکیبات شیمیایی جدیدی با خواص مختلف سنتز و مورد بررسی قرار گرفتند [۲۴-۲۲]. همچنین اولین ۴۵ به عنوان S کاشتنی بر پایه شیشه زیست‌فعال ۵ جایگزین‌های استخوان کوچک گوش میانی به منظور درمان کم‌شنوایی در کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار گرفت [۲۵]. طبق مطالعات پیشین تا سال ۱۹۹۲، سنتز اغلب شیشه‌های زیست‌فعال به روش ذوبی انجام شده و اکثر ۴۵ متمرکز بوده است. S مطالعات بر روی شیشه زیست‌فعال ۵ [۲۶]. ضمن اینکه سنتز شیشه‌های زیست‌فعال به دو روش ذوبی و سل-ژل^{۲۲} قابل انجام است که روش سل-ژل به دلیل داشتن مزایایی نظیر دمای پایین سنتز، همگنی و خلوص بسیار بالا، سطح ویژه^{۲۳} بالاتر و دستیابی به اندازه ذرات نانومتری، بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته است [۲۷-۲۸].

همچنین آرایش عناصر معدنی نظیر استرانسیم [۲۹] و منیزیم [۳۰] در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست‌فعال، علاوه بر القای خواص استخوان‌زایی [۳۳-۳۱] در کنار کنترل زیست‌فعالی و زیست‌سازگاری [۳۴]، امکان ارتقا قابلیت‌های زیستی نظیر خواص ضد باکتریایی، ضدالتهابی [۳۵]، رگ‌زایی [۳۶-۳۷] و تعدیل ایمنی^{۲۴} به منظور ترمیم بافت و حذف عفونت را فراهم آورده است [۳۸]. ضمن اینکه در مطالعه‌ای شیشه زیست‌فعال پایه سیلیکاتی حاوی مقادیر ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد مولی استرانسیم اکسید مورد بررسی قرار گرفت و طبق نتایج حاصل از آن، نمونه حاوی ۶ درصد مولی استرانسیم اکسید دارای رشد و تکثیر سلولی مطلوبی بود و قابلیت استفاده آن در دارورسانی، دندانپزشکی و

نمونه‌های شیشه زیست فعال مورد پژوهش MC3T3-E1 توسط آزمون سمیت سلولی^{۲۹} و آزمون فعالیت فسفات قلیایی^{۳۰} پس از ۱، ۳ و ۷ روز کشت در محیط کشت برون تی انجام گردید. علاوه بر این خواص ضدباکتریایی آن‌ها نیز در مقابل باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس مقاوم به متی‌سیلین^{۳۱}، توسط آزمون ضدباکتریایی مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌های انجام تحقیق

۲-۱- معرفی مواد اولیه

در این پژوهش شیشه‌های زیست فعال پایه سیلیکاتی اصلاح شده با استرانسیم اکسید در حضور مقادیر ۸ و ۱۰ درصد $MgO-(8,10)$ مولی منیزیم اکسید با ترکیب شیمیایی بر پایه $SrO-5P_2O_5-4CaO)x-(36-SiO_2)$ (درصد مولی) در شرایط برون تی به روش سل-ژل سنتز گردید که ترکیب شیمیایی آن‌ها در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی نمونه‌های شیشه زیست فعال پایه سیلیکاتی سنتز شده به روش سل-ژل (برحسب درصد مولی).

نمونه‌ها	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	SrO
SBG8M	۶۰	۲۳	۴	۵
SBG10M	۶۰	۲۱	۴	۵

همچنین به منظور سنتز نمونه‌ها از پیش ماده‌های تترائیل (تری اتیل فسفات $TEOS: Si(OC_2H_5)_3$ و تئوسیلیکات) (کلسیم نیترات چهار آبه $PO(C_2H_5)_3: TEOP$) (منیزیم نیترات HNO_3)، اسید نیتریک $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ (آب دو بار تقطیر $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ شش آبه) استفاده شد که مشخصات آن در جدول (۲) آورده شده است. ضمن اینکه محلول شیشه سازی شده بدن به منظور انجام مشخصه‌یابی‌های زیستی، مطابق با دستور کار پیشنهادی کوکوبو^{۳۲} تهیه گردید [۴۶].

علاوه بر این در مطالعه تاینوآ و ارتوپدی گزارش شد [۳۹]. همکاران^{۲۵}، تأثیر آلایش مقادیر ۵ و ۱۰ درصد مولی استرانسیم اکسید و منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست فعال بر خواص زیست فعالی برون تی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت و تأخیر در تشکیل لایه هیدروکسی آپاتایت بر روی سطح شیشه در حضور عناصر مذکور گزارش گردید [۴۰]. همچنین در مطالعاتی، شیشه‌های زیست فعال حاوی ۵ و ۱۰ درصد مولی استرانسیم اکسید و منیزیم اکسید به تنهایی و به صورت هم‌زمان، سنتز و مورد مطالعه قرار گرفت و علاوه بر گزارش تأثیر حضور هم‌زمان عناصر مذکور در کنترل نرخ تشکیل لایه هیدروکسی آپاتایت بر روی سطح شیشه‌ها، تأثیر آلایش منیزیم اکسید به تنهایی در ارتقا بیشتر خواص زیست فعالی شیشه‌ها نیز تأیید گردید [۴۱-۴۲]. ضمن اینکه در پژوهش‌های پیشین، مرگ سلولی در حضور مقادیر بالای استرانسیم اکسید و ارتقا زیست فعالی در حضور مقدار ۵ درصد مولی استرانسیم اکسید در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست فعال گزارش شد [۴۳-۴۴]. علاوه بر این در پژوهشی دیگر نیز کاهش زیست فعالی شیشه‌های زیست فعال و به تبع آن ناکارآمدی آن‌ها در حضور مقدار ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی شیشه‌ها تأیید گردید [۴۵]؛ بنابراین با توجه به ارزیابی مطالعات پیشین مبنی بر اهمیت بررسی تأثیر آلایش مقادیر مختلف عناصری نظیر استرانسیم و منیزیم در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست فعال، در این پژوهش شیشه زیست فعال پایه سیلیکاتی اصلاح شده با ۵ درصد مولی استرانسیم اکسید در حضور مقادیر ۸ و ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید سنتز و خواص زیست فعالی برون تی آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین به منظور مشخصه‌یابی نمونه‌های شیشه زیست فعال، از آزمون طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس^{۲۶}، آزمون طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس^{۲۷} و به منظور بررسی ریزساختار آن‌ها نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۲۸} پس از ۷ و ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول شیشه سازی شده بدن استفاده شد. ضمن اینکه ارزیابی‌های زیستی و فعالیت سلول‌های استخوان ساز

جدول (۲): مواد اولیه به منظور سنتز نمونه‌های شیشه زیست‌فعال پایه سیلیکاتی به روش سل-ژل.

کد	ترکیب شیمیایی	ماده
98%, Merck; No.8006581000	TEOS: Si(OC ₂ H ₅) ₃	تترااتیل اورتوسیلیکات
99%, Merck; No.8211411000	TEP: PO(C ₂ H ₅) ₃	تری‌اتیل فسفات
Merck Company Inc	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	کلسیم نترات چهار آب
Grade: ACS 67%, Merck Company Inc	HNO ₃	اسید نیتریک
Merck Company Inc	Sr(NO ₃) ₂	استرانسیم نترات
Merck Company Inc	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	منیزیم نترات شش آب
	deionized water (H ₂ O)	آب دو بار تقطیر

عملیات پیرسازی طبیعی^{۳۴} و پس از آن با قرارگیری در آون ۷۵ □ تحت عملیات پیرسازی C به مدت ۳ روز در دمای مصنوعی^{۳۵} قرار گرفت و پس از به دست آمدن ژل خشک، ژل در کوره به منظور حذف مواد آلی و نترات‌ها به مدت ۳ ۷۰۰ □ نگه‌داری گردید. علاوه بر این C ساعت در دمای پودر به دست آمده از ژل خشک طبق نتایج حاصل از آزمون ۷۰۰ □ C حرارتی، تحت فرآیند پایدارسازی^{۳۶} در دمای قرار گرفت. در نهایت نیز، پودر حاصل از نمونه‌های شیشه زیست‌فعال مورد پژوهش، به منظور انجام مشخصه‌یابی‌ها و ارزیابی‌های زیستی به صورت برون تنی، به وسیله دستگاه ۹۸۰۰ در قالب‌هایی استوانه‌ای MPa پرس تحت فشار حدود ۰/۴۸ پودر تهیه گردید. شکل با مقداری حدود

به‌طور کلی در روش سنتز سل-ژل، ابتدا انحلال پیش‌ماده‌های معمول آلکوکسید فلزی و نمک فلزات نظیر کلریدها، نیتریدها و غیره در آب، الکل، حلال‌های آلی و یا نسبتی از آن‌ها صورت می‌گیرد (بعضی از پیش‌ماده‌های آلی فلزی پیش از انحلال در آب، در یک حلال آلی قابل حل در آب حل می‌گردند و پیش‌ماده‌های نمک فلزی بدون انجام این مرحله و مستقیماً در آب حل می‌شوند) و در ادامه، ژل توسط فرآیند آبکافت پس از حرارت دهی و هم زدن به دست می‌آید. ضمن اینکه رطوبت موجود در ژل نیز با توجه به خواص مورد نیاز و کاربرد ژل توسط فرآیند خشک شدن، حذف می‌شود و ژل پس از تبدیل به پودر، تحت عملیات پایدارسازی و مجموعه‌ای از واکنش‌های برگشت‌ناپذیر به منظور دستیابی به محصول نهایی قرار می‌گیرد. همچنین در روش سنتز سل-ژل، آسان‌تر بودن کار با محلول‌ها در مقایسه با فرآیندهای جامد، منجر به افزایش کنترل ترکیب شیمیایی و پایین بودن دمای فرآیند (پایین‌تر ۷۰۰) منجر به همگنی در اندازه ذرات، خلوص بالا □ C از و دستیابی به سطح ویژه بالاتر می‌گردد.

مشخصه‌یابی‌های شیشه زیست‌فعال ۲-۴-

زیست‌فعالی برون تنی شیشه‌های زیست‌فعال پایه سیلیکاتی اصلاح شده با مقدار ۵ درصد مولی استرانسیم اکسید در

۲-۲- سازوکار تهیه محلول شبیه‌سازی شده بدن

در این پژوهش، به منظور تهیه محلول شبیه‌سازی شده بدن از سدیم هیدروژن کربنات NaCl سدیم کلرید (، دی‌پتاسیم هیدروژن KCl)، پتاسیم کلرید (NaHCO₃)، منیزیم کلرید شش آب K₂HPO₄.3H₂O فسفات سه آب (، کلسیم کلرید HCl)، کلریدریک اسید (MgCl₂.6H₂O)، تریس (Na₂SO₄)، سدیم سولفات (CaCl₂) (و آب (CH₂OH)₃CNH₂) (هیدروکسی متیل) آمینومتان (استفاده گردید. H₂O دو بار تقطیر (

۲-۳- سازوکار سنتز شیشه زیست‌فعال

همچنین به منظور سنتز نمونه‌ها، ابتدا آب مقطر دو بار تقطیر به همراه اسید نیتریک و تترااتیل اورتوسیلیکات به وسیله همزن مغناطیسی به مدت ۱ ساعت هم زده شد که آماده شود و پس از افزودن تری‌اتیل SiO₂ پیش‌ماده‌های فسفات (به منظور ایجاد شفافیت در ژل) به محلول و هم زدن مجدد آن به مدت ۳۰ دقیقه، پیش‌ماده‌های کلسیم اکسید، استرانسیم اکسید و منیزیم اکسید به صورت کلسیم نترات ۴ آب، استرانسیم نترات و منیزیم نترات شش آب در فواصل زمانی ۴۵ دقیقه به محلول اضافه شدند. همچنین در ادامه به منظور تکمیل فرآیند آبکافت^{۳۳}، محلول به مدت ۱ ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. ضمن اینکه پس از انحلال کامل محلول و تهیه سل، به منظور تبدیل سل به ژل، ۲۵ □) تحت C محلول به مدت ۷ روز در دمای اتاق (

(ساخت EL312e Biokinetics دستگاه طیف سنج مدل)
 ۵۷۰ نانومتر اندازه گیری nm با طول موج Biotek شرکت
 شد. همچنین بررسی میزان تحریک تکثیر و تمایز سلول های
 1×10^4 cells/cm² با چگالی MC3T3-E1 استخوان ساز
 رشد یافته بر روی سطح نمونه های شیشه زیست فعال پایه
 سیلیکاتی بر اساس میزان فعالیت فسفات قلیایی در بازه های
 زمانی ۱، ۳ و ۷ روز کشت در محیط کشت برون تی، مورد
 ارزیابی قرار گرفت و پس از شستشو لایه سلولی توسط
 ۱ mL محلول نمک فسفات با خاصیت بافری و افزودن
 ۱ محلول پی-نیتروفیل-فسفات، میزان mL تریس بافر و
 رهایش پی-نیتروفیل به وسیله دستگاه خوانش گر میکروپلیت
 ۴۱۰ اندازه گیری گردید. علاوه بر این nm با طول موج
 خواص ضدباکتریایی نمونه های شیشه زیست فعال پایه
 سیلیکاتی، با کاشت باکتری های مرسا بر روی سطح نمونه ها
 ۳۷ □ در C و قرار گیری آن ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای
 انکوباتور مورد بررسی قرار گرفت و میزان تشکیل کلونی
 طبق رابطه (۱) محاسبه شد. CFU/mL در هر

$$100 = \text{درصد ضدباکتریایی}$$

$$(1) \quad \frac{\text{تعداد باکتری های مرده}}{\text{تعداد کل باکتری ها}}$$

همچنین بررسی های آماری برای تعیین میزان تفاوت آماری
 و نیز مقایسه نتایج به صورت کمی، توسط نرم افزار
 GraphPad Software، GraphPad Prism) V.3.0،
 ایالات متحده) انجام گردید. ذکر این نکته حائز اهمیت است
 که داده ها، در نتیجه انجام حداقل ۳ آزمایش مستقل
 به صورت عدد صحیح به دست آمد و با میانگین \pm انحراف
 معیار، به صورت تفاوت قابل ملاحظه آماری مقدار احتمال
 $p < 0.0001$ و $p < 0.001$ ، $p < 0.01$ ، $p < 0.05$ *
 گزارش گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تحلیل طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس

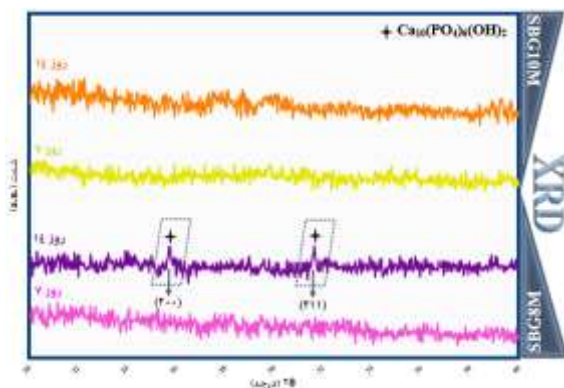
حضور مقادیر ۸ و ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید، پس از
 ۱۰-۲ محلول Vcc و ۱۴ روز غوطه وری در مقادیر متفاوت
 شبیه سازی شده بدن در فالكون های، مورد بررسی قرار
 گرفت. همچنین ترکیب شیمیایی نمونه های شیشه
 زیست فعال ۵ جزئی پایه سیلیکاتی مورد پژوهش توسط
 Panalytical دستگاه طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس)
 ساخت کشور هلند اندازه گیری گردید. ضمن Axios
 اینکه مشخصه یابی سطح نمونه های شیشه زیست فعال پایه
 سیلیکاتی به منظور تأیید تشکیل یا عدم تشکیل لایه
 هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح نمونه ها پس از ۷ و ۱۴
 روز غوطه وری در محلول شبیه سازی شده بدن در محدوده
 40 A □ و طول موج ۲kV بین ۲۰-۴۰ درجه و با شدت ۰
 ۱/۵۰۴، توسط دستگاه تجزیه و تحلیل فازی پراش پرتو
 (ساخت XRD, INEL- Equinox- 3000 ایکس مدل)
 JCPDS (No. 09-432) کشور فرانسه به وسیله کارت مرجع
 مورد ارزیابی قرار گرفت. علاوه بر این بررسی ریز ساختار و
 نیز ریخت شناسی سطح نمونه های شیشه زیست فعال پس از ۷
 و ۱۴ روز غوطه وری نمونه ها در محلول شبیه سازی شده
 بدن، توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل
 ۲۰ انجام kW) ساخت کشور هلند با شتاب Philips XL30)
 گردید.

۲-۵- ارزیابی های زیستی شیشه زیست فعال

ارزیابی سمیت سلولی نمونه های شیشه زیست فعال پایه
 سیلیکاتی اصلاح شده با استرانسیم اکسید در حضور مقادیر
 ۸ و ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید، بر اساس میزان تکثیر و
 بر روی سطح MC3T3-E1 تمایز سلول های استخوان ساز
 نمونه ها، از طریق کشت سلول ها با چگالی 6×10^3 در
 چاهک های ظرف ۹۶ خانه ای به مدت ۲۴ ساعت در
 انکوباتور و سپس به مدت ۱، ۳ و ۷ روز در محیط کشت
 (سیگما MTT ۵ محلول mg/mL ۱۰۰ از μ L جدید حاوی
 آدریج) مورد بررسی قرار گرفت. ضمن اینکه اندازه گیری
 میزان چگالی نوری بلورهای حل شده فورمازون، پس از ۴
 ۳۷ □، توسط C ساعت قرار گیری در انکوباتور تحت دمای

۳-۲- تحلیل طیف سنجی پراش پرتو ایکس

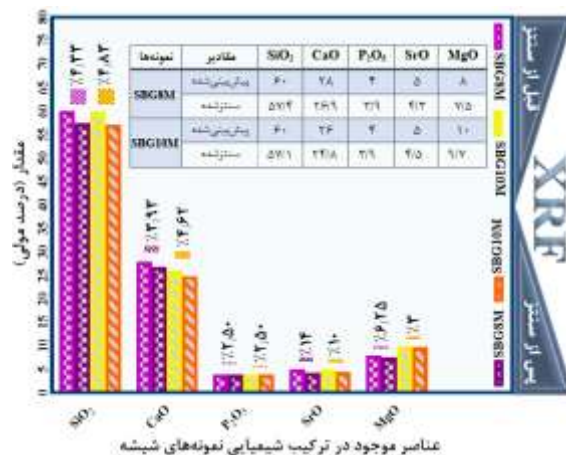
الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های شیشه زیست‌فعال پایه سلیکاتی اصلاح شده با استرانسیم اکسید در حضور مقادیر ۸ و ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید پس از ۷ و ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول شبیه سازی شده بدن، در محدوده 2θ بین $40-20$ درجه، در شکل (۲) ارائه شده است. با توجه به 2θ بررسی مطالعات، حضور پیک‌های مشخصه در زوایای برابر با $25/8$ و $31/8$ درجه از صفحات اتمی (۲۰۰) و (۲۱۱)، معیاری از تشکیل لایه هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح شیشه‌های زیست‌فعال است [۱۱-۱۲].



شکل (۲): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های شیشه زیست‌فعال پایه سلیکاتی پس از ۷ و ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن.

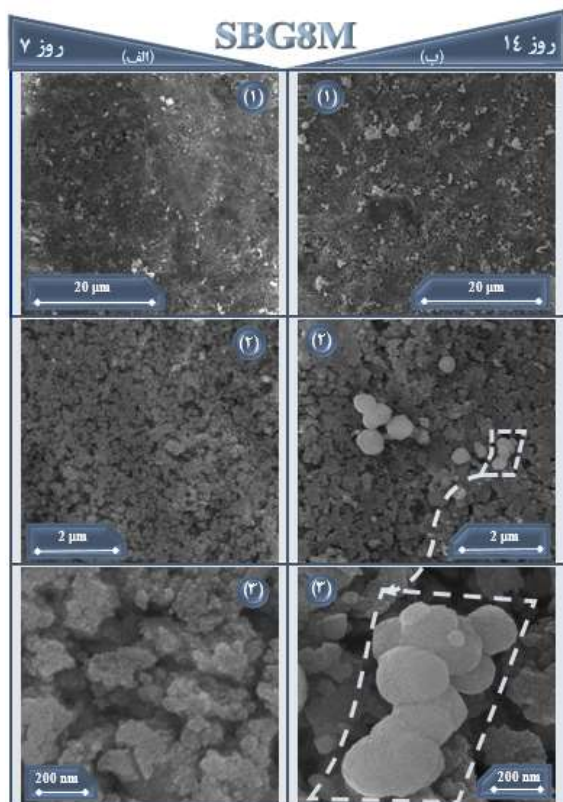
همچنین طبق نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس در شکل (۲)، عدم مشاهده پیک در الگو پراش هر دو نمونه مورد پژوهش در زوایای مذکور پس از ۷ روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن، حاکی از عدم تشکیل لایه هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح آن‌ها می‌باشد. ضمن اینکه پس از ۱۴ روز SBG8M با توجه به الگو پراش نمونه غوطه‌وری، تنها دو پیک کم شدت در زوایای مشخصه مشاهده گردید که این نتیجه، بیانگر توانایی پایین نمونه مذکور در تشکیل لایه هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح خود به‌عنوان معیاری از زیست‌فعالی آن می‌باشد. علاوه بر این حتی پس از ۱۴ روز SBG10M در الگوی پراش نمونه غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن، هیچ پیکی در زوایای مذکور مشاهده نگردید که این امر حاکی از عدم

مقادیر عناصر موجود در ترکیب شیمیایی نمونه‌های شیشه زیست‌فعال پایه سلیکاتی اصلاح شده با استرانسیم اکسید در حضور مقادیر ۸ و ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید قبل و پس از سنتز به روش سل-ژل، با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس، در شکل (۱) ارائه شده است. همچنین طبق نتایج حاصل از آزمون، میزان تغییر در مقدار عناصر موجود در ترکیب شیمیایی شیشه‌های مورد مطالعه، برای SBG8M پژوهش پس از سنتز، در نمونه به ترتیب برابر با $4/33$ ، $3/93$ ، $2/50$ ، $2/50$ ، $4/62$ ، $4/83$ ، $6/25$ و $14/10$ (درصد) و در نمونه به ترتیب $4/62$ ، $2/50$ ، 10 و 3 (درصد) بود.



شکل (۱): ترکیب شیمیایی نمونه‌های شیشه زیست‌فعال پایه سلیکاتی قبل و پس از سنتز به روش سل-ژل (برحسب درصد مولی).

ضمن اینکه میزان تغییر در مقدار عناصر به طور میانگین قبل به ترتیب SBG8M و SBG10M پس از سنتز، برای نمونه $4/99$ (درصد) بود که این $6/202 \pm 2/66$ برابر با $4/08$ امر حاکی از تأثیرگذاری ناچیز فرآیند سنتز به روش سل-ژل بر روی ترکیب شیمیایی نهایی شیشه‌های مورد پژوهش است. همچنین علاوه بر تشابه ترکیب شیمیایی نهایی نمونه‌ها با ترکیب شیمیایی پیش‌بینی شده، طبق نتایج حاصل از آزمون، حضور اکسید عناصر سیلیسیم، کلسیم، فسفر، استرانسیم و منیزیم در ترکیب شیمیایی نمونه‌های شیشه زیست‌فعال مورد پژوهش مشاهده و تأیید گردید [۴۷-۴۸].



الف) پس از ۷ روز و SBG8M شکل (۳): ریزساختار سطح نمونه
ب) پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن در
بزرگنمایی‌های ۱-۲۵۰۰، ۲-۲۰۰۰ و ۳-۱۳۵۰۰۰ برابر.

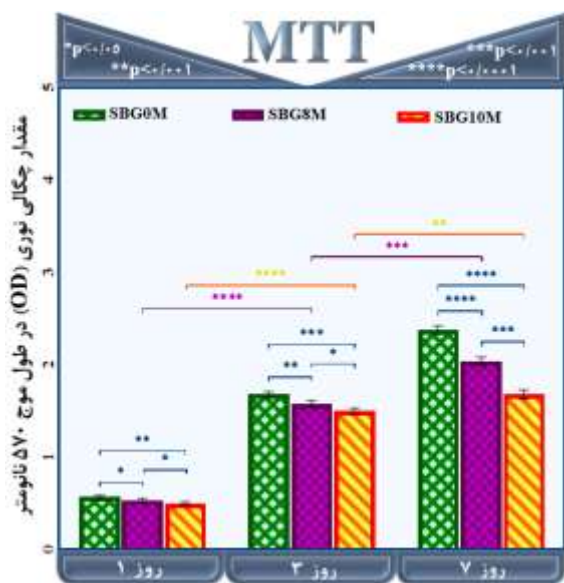
همچنین این امر حاکی از تأثیر تأخیری حضور استرانسیم اکسید و منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست‌فعال بر تشکیل لایه هیدروکسی‌آپاتایت و کاهش زیست‌فعالی شیشه زیست‌فعال مورد پژوهش در حضور مقادیر بالای منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی آن‌ها می‌باشد؛ به عبارت دیگر، حضور پیک‌های مشخصه ۲ برابر با $25/8$ و $31/8$ هیدروکسی‌آپاتایت در زوایای درجه از صفحات اتمی (۲۰۰) و (۲۱۱) در آزمون پراش پرتو (در JCPDS (No. 09-432) یکس (توسط کارت مرجع روز ۱۴ غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن در نمونه ، حاکی از تشکیل لایه هیدروکسی‌آپاتایت بر روی SBG8M است که نتایج مذکور توسط مشاهده SBG8M سطح نمونه بلورهای کروی (به دلیل حضور پیش ماده کلسیم) پس از ۱۴ SBG8M هیدروکسی‌آپاتایت بر روی سطح نمونه روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده توسط آزمون

تشکیل لایه هیدروکسی‌آپاتایت بر روی سطح نمونه مذکور است. همچنین طبق مطالعات پیشین حضور استرانسیم اکسید در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست‌فعال، به دلیل شعاع یونی بزرگ‌تر استرانسیم نسبت به کلسیم منجر به تأخیر در تشکیل لایه هیدروکسی‌آپاتایت بر روی سطح آن‌ها می‌گردد؛ بنابراین طبق مطالعات پیشین و نتایج حاصل از آزمون، می‌توان بیان کرد که حضور مقادیر بالای منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست‌فعال، منجر به عدم/کاهش تشکیل لایه هیدروکسی‌آپاتایت بر روی سطح شیشه‌ها و به تبع آن عدم/کاهش زیست‌فعالی آن‌ها می‌گردد [۴۰ و ۴۵].

۳-۳- ریخت‌شناسی سطح

با توجه به نتایج آزمون طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس، SBG8M تصاویر حاصل از بررسی ریزساختار سطح نمونه شیشه زیست‌فعال پایه سیلیکاتی آرایش یافته با ۸ درصد مولی منیزیم اکسید، پس از ۷ و ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن در شکل (۳) ارائه شده است. همچنین SBG8M طبق بررسی تصاویر حاصل از سطح نمونه بلورهای کروی هیدروکسی‌آپاتایت بر روی سطح نمونه مذکور پس از ۷ روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن (شکل (۳-الف))، مشاهده نگردید که این امر با نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس مبنی بر عدم مشاهده پیک و به تبع آن عدم تشکیل لایه SBG8M در الگو نمونه هیدروکسی‌آپاتایت بر روی سطح آن در تطابق است [۴۰ و ۴۵]. ضمن اینکه با توجه نتایج حاصل از بررسی، پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده SBG8M روز غوطه‌وری نمونه بدن (شکل (۳-ب))، تنها تعداد محدودی بلورهای کروی هیدروکسی‌آپاتایت (به‌عنوان معیاری از زیست‌فعالی آن‌ها) بر روی سطح نمونه مذکور مشاهده گردید که نتیجه مذکور به‌صورت پیک‌های مشخصه کم شدت هیدروکسی‌آپاتایت SBG8M در الگو طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس نمونه (شکل (۲)) در روز ۱۴ غوطه‌وری نیز، قابل مشاهده است.

در روز ۱ کشت نسبت به روز ۳ کشت به دست SBG10M (که این نتایج در راستا مطالعات $p < 0.0001$ ***آمد 0.0001 /، پیشین است [۳۴ و ۳۹].



زمان کشت در محیط حاوی سلول‌های استخوان‌ساز MC3T3-E1

MC3T3-E1 شکل (۴): نتایج رشد، تکثیر و عدم سمیت سلولی

نمونه‌های شیشه زیست فعال پایه سیلیکاتی پس از ۱، ۳ و ۷ روز کشت

در محیط حاوی سلول‌های استخوان‌ساز MC3T3-E1.

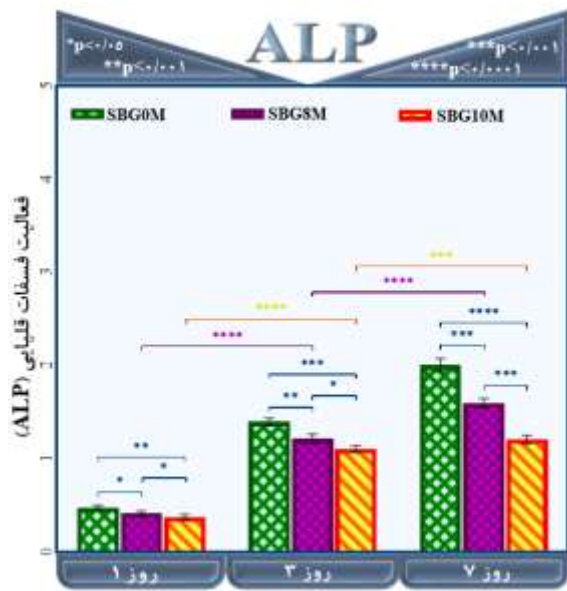
با این وجود، با افزایش زمان کشت از ۳ روز به ۷ روز، کاهش قابل ملاحظه آماری در تشکیل فرومازون برای نمونه نسبت به گذشت ۳ روز از زمان SBG8M و SBG10M (که $p < 0.01$ ** و $p < 0.0001$ *** کشت نمونه‌ها نمایان شد 0.0001 /، این نتیجه حاکی از کاهش میزان رشد و تکثیر سلول‌های با افزایش زمان کشت از ۳ روز به MC3T3-E1 استخوان‌ساز ۷ روز است. همچنین در روز ۷ کشت، کاهش قابل ملاحظه در SBG8M و SBG10M آماری در میزان چگالی نوری مشاهده گردید که احتمالاً به دلیل SBG0M مقایسه با نمونه ایجاد اثر سمیت سلولی در حضور مقادیر بالای منیزیم اکسید (۸ و ۱۰ درصد مولی) در ترکیب شیمیایی شیشه زیست فعال مورد پژوهش با افزایش زمان کشت در محیط کشت (ضمن اینکه کاهش $p < 0.0001$ *** برون تنی می‌باشد 0.0001 /، قابل ملاحظه‌ای در میزان رشد و تکثیر سلول‌های استخوان‌ساز در روز ۷ کشت با افزایش مقدار منیزیم اکسید MC3T3-E1

میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز تأیید گردید [۴۹]. همچنین افزایش مقدار منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست فعال، به دلیل کاهش فوق اشباع و به تبع آن کاهش جوانه‌زنی، منجر به افزایش اندازه ذرات هیدروکسی آپاتایت می‌گردد [۴۰، ۴۵ و ۴۹]. علاوه بر این در مطالعه‌ای نیز کاهش تشکیل لایه هیدروکسی آپاتایت بر روی شیشه‌های زیست فعال حاوی مقادیر بالاتر از ۷ درصد مولی منیزیم اکسید و به تبع آن کاهش زیست‌فعالی آن‌ها گزارش شده است [۵۰]. ذکر این نکته ضروری است که طبق مطالعات پیشین، شکل کروی بلورهای هیدروکسی آپاتایت به دلیل حضور کلسیم اکسید در ترکیب شیشه‌های زیست فعال است که در شکل (۳-ب) قسمت ۳ به وضوح [۲۷]. قابل مشاهده است

۳-۴- سنجش سمیت سلولی

سنجش سمیت سلولی نمونه‌های شیشه زیست فعال اصلاح شده با استرانسیم اکسید در حضور مقادیر ۸ و ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید، با توجه به اندازه‌گیری میزان چگالی نوری ۳۷ پس MC3T3-E1 حاصل از فعالیت سلول‌های استخوان‌ساز از ۱، ۳ و ۷ روز کشت در محیط کشت برون تنی، انجام گردید و نتایج حاصل از آن پس از تکمیل توسط بررسی‌های آماری، در شکل (۴) ارائه شده است. ضمن اینکه در مطالعات پیشین، افزایش رشد، تکثیر و فعالیت سلول‌های استخوان‌ساز در کنار عدم سمیت سلولی در حضور مقادیر MC3T3-E1 بهینه‌ای از عناصر استرانسیم و منیزیم گزارش شده است [۳۴، ۳۹ و ۴۵]. همچنین با توجه به نتایج حاصل از بررسی، در روز اول کشت، تفاوت قابل ملاحظه آماری در میزان چگالی SBG0M با نمونه SBG8M و SBG10M نوری بین نمونه (ضمن اینکه با $p < 0.01$ ** و $p < 0.05$ * مشاهده نگردید 0.05 /، افزایش زمان کشت از ۱ روز به ۳ روز، علاوه بر افزایش قابل ملاحظه در میزان فرومازون تشکیل شده برای نمونه SBG0M نسبت به نمونه SBG8M و SBG10M (تفاوت قابل ملاحظه آماری $p < 0.0001$ *** و $p < 0.01$ ***)، و SBG8M نیز در میزان چگالی نوری برای نمونه

(که نتایج مذکور در تطابق با پژوهش های $p < 0.0001$)
پیشین است [۴۱-۴۲].



شکل (۵): نتایج فعالیت فسفات قلیایی نمونه های شیشه زیست فعال پایه سیلیکاتی پس از ۱، ۳ و ۷ روز کشت در محیط حاوی سلول های استخوان ساز MC3T3-E1.

در روز ۷ کشت نمونه های شیشه زیست فعال پایه سیلیکاتی در محیط کشت برون تنی، با وجود افزایش فعالیت فسفات قلیایی نمونه ها نسبت به روز ۱ و ۳ کشت، اما کاهش قابل ملاحظه ای در MC3T3-E1 در رشد و تکثیر سلول های استخوان ساز SBG0M در مقایسه با نمونه SBG8M و SBG10M ($p < 0.0001$) و نیز با افزایش زمان $p < 0.0001$ و $p < 0.0001$)
SBG8M و SBG10M کشت از ۳ روز به ۷ روز در نمونه ($p < 0.0001$) و $p < 0.0001$) مشاهده گردید (۴۳-۴۵).
اینکه نتایج مذکور در راستا مطالعات پیشین مبنی بر افزایش رشد و تکثیر سلولی با افزایش زمان کشت و نیز کاهش فعالیت فسفات قلیایی در حضور مقادیر بالای منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی شیشه های زیست فعال می باشد [۲۹-۳۰] و همچنین خواص زیستی نمونه های شیشه زیست فعال پایه سیلیکاتی پس از ۱، ۳ و ۷ روز کشت در محیط حاوی در شکل (۶) ارائه شده MC3T3-E1 سلول های استخوان ساز است.

از ۸ به ۱۰ درصد مولی در ترکیب شیمیایی نمونه های شیشه (که مطابق با مطالعات پیشین $p < 0.0001$ مشاهده گردید (۴۱-۴۲) مبنی بر کاهش رشد و تکثیر سلولی در حضور مقدار ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی شیشه های زیست فعال، ایجاد سمیت سلولی در آن ها و به تبع آن ناکارآمدی شیشه ها به منظور استفاده در کاربردهای درمانی مهندسی بافت می باشد [۴۲-۴۵، ۴۵].

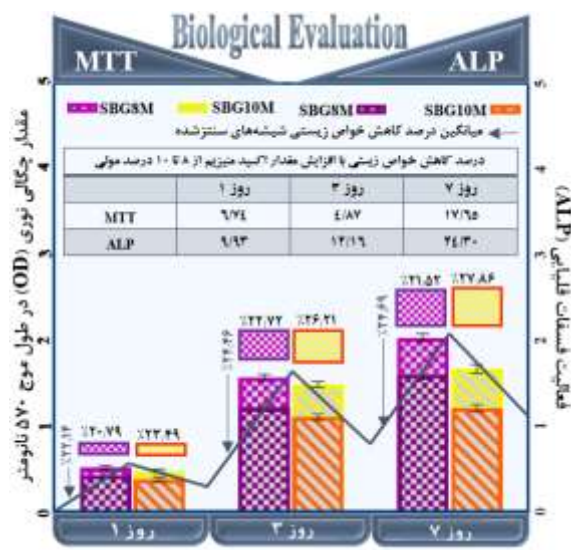
۳-۵- فعالیت فسفات قلیایی

ارزیابی میزان فعالیت فسفات قلیایی نمونه های شیشه زیست فعال پایه سیلیکاتی اصلاح شده با استرانسیم اکسید در حضور مقادیر ۸ و ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید، به وسیله MC3T3-بررسی میزان رشد و تکثیر سلول های استخوان ساز در محیط کشت برون تنی، در بازه های زمانی ۱، ۳ و ۷ روز کشت بر روی سطح نمونه ها در شکل (۵) ارائه شده است. طبق مطالعات پیشین، فعالیت فسفات قلیایی به عنوان معیاری از میزان رشد، تکثیر و فعالیت سلول های استخوان ساز است که رابطه معکوسی با میزان مرگ سلولی MC3T3-E1 دارد؛ به عبارت دیگر افزایش تحریک تمایز اولیه سلول های استخوانی و به تبع آن کاهش مرگ سلولی، منجر به افزایش میزان فعالیت فسفات قلیایی سلول های استخوان ساز رشد یافته های زیست فعال می باشد [۱۲-۹]. همچنین روی سطح شیشه گزارش ها حاکی از افزایش فعالیت فسفات قلیایی در حضور مقادیر بهینه ای از عناصر استرانسیم و منیزیم بوده است [۳۴، ۳۹ و ۴۵]. با این وجود طبق نتایج حاصل از بررسی، در روز ۱ کشت، تفاوت قابل ملاحظه آماری در میزان فعالیت فسفات قلیایی در نمونه SBG0M با نمونه SBG8M و SBG10M ($p < 0.05$)
این در حالی است $p < 0.01$ و $p < 0.01$) مشاهده نشد (۴۵-۴۶) که با افزایش زمان کشت از ۱ روز به ۷ روز، با وجود کاهش قابل ملاحظه ای در میزان فعالیت فسفات قلیایی در نمونه SBG0M ($p < 0.01$)
SBG8M و SBG10M با نمونه ($p < 0.01$)
اما میزان رشد و تکثیر سلول های ($p < 0.0001$)
SBG8M و SBG10M در نمونه MC3T3-E1 استخوان ساز نسبت به روز ۱ کشت به طور قابل ملاحظه ای افزایش یافت

افزایش روزهای کشت از ۱ روز به ۷ روز و افزایش مقدار منیزیم اکسید از ۸ به ۱۰ درصد مولی در نمونه‌های شیشه زیست فعال مورد پژوهش، میزان چگالی نوری و فعالیت فسفات قلیایی نمونه‌ها کاهش یافت و در روز ۷ کشت، نرخ کاهشی خواص زیستی نمونه‌ها، به بیشترین مقدار خود در بین (ضمن اینکه $p < 0.0001$ روزهای مورد بررسی رسید 0.0001)، به طور میانگین خواص زیستی نمونه‌های شیشه زیست فعال مورد پژوهش با افزایش مقدار منیزیم اکسید از ۸ به ۱۰ درصد مولی در ترکیب شیمیایی آن‌ها، در روز ۱، ۳ و ۷ کشت به ترتیب $22/14$ ، $24/46$ و $24/69$ (درصد) کاهش یافته است که این امر حاکی از کاهش رشد و تکثیر سلولی و ایجاد سمیت سلولی در حضور مقادیر بالای منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست فعال می‌باشد [۴۵].

۳-۶- خواص ضدباکتریایی

نتایج آزمون ضدباکتریایی نمونه‌های شیشه زیست فعال پایه سیلیکاتی اصلاح شده با استرانسیم اکسید در حضور مقادیر ۸ و ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید در مقابل باکتری مرسا، در شکل (۷) ارائه شده است. ضمن اینکه طبق نتایج تفاوت با $SBG8M$ و $SBG10M$ قابل ملاحظه آماری برای نمونه $40/1$ (درصد) $\pm 1/22$ و $49/22 \pm$ داشتن به ترتیب $3/41$ محاسبه گردید. $p < 0.0001$ خواص ضدباکتریایی، برابر با 0.01 همچنین افزایش مقدار منیزیم اکسید از ۸ به ۱۰ درصد مولی در ترکیب شیمیایی شیشه‌های مورد پژوهش، منجر به کاهش $18/53$ (درصد) خواص ضدباکتریایی در مقابل باکتری مرسا گردید. ضمن اینکه طبق مطالعات پیشین سازوکار دقیقی به منظور تشخیص عملکرد ضدباکتریایی شیشه‌های زیست فعال مشخص نشده است. با این وجود به نظر می‌رسد حضور مقادیر بهینه‌ای از اکسید عناصری نظیر کلسیم و فسفر در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست فعال با داشتن خواص قلیایی، منجر به ایجاد خواص ضدباکتریایی در شیشه‌ها گردد [۳۵]؛ به عبارت دیگر رهایش یون‌هایی نظیر کلسیم و فسفر پس از قرارگیری شیشه‌ها در محلول شبیه‌سازی شده بدن و محلول به دلیل رهایش یون‌ها با pH به تبع آن افزایش



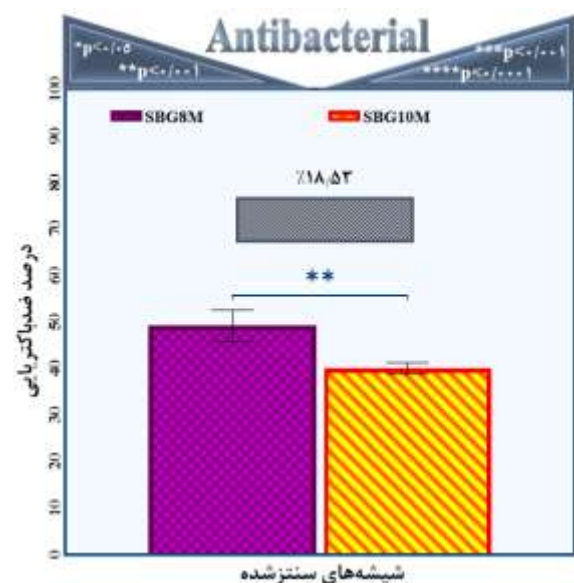
زمان کشت در محیط حاوی سلول‌های استخوان‌ساز MC3T3-E1 و MC3T3-E1 شکل (۶): نتایج رشد، تکثیر و عدم سمیت سلولی فعالیت فسفات قلیایی نمونه‌های شیشه زیست فعال پایه سیلیکاتی پس از ۱، ۳ و ۷ روز کشت در محیط حاوی سلول‌های استخوان‌ساز MC3T3-E1.

طبق نتایج حاصل از سنجش سمیت سلولی و فعالیت فسفات قلیایی نمونه‌های شیشه زیست فعال مورد پژوهش، علاوه بر کاهش خواص زیستی مذکور در حضور مقادیر بالای منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی شیشه‌ها زیست فعال، کاهش قابل ملاحظه‌ای در رشد و تکثیر سلول‌های استخوان‌ساز در حضور مقدار ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید MC3T3-E1 در ترکیب شیمیایی شیشه زیست فعال نیز مشاهده گردید؛ به عبارت دیگر افزایش مقدار منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست فعال مورد پژوهش از ۸ به ۱۰ درصد مولی، منجر به کاهش $6/74$ ، $4/87$ و $17/65$ (درصد) در میزان چگالی نوری و نیز کاهش $9/93$ ، $12/16$ و $24/30$ (درصد) در فعالیت فسفات قلیایی به ترتیب در روزهای ۱، ۳ و ۷ کشت در محیط کشت برون‌تنی گردید. علاوه بر این در روز اول کشت، میزان فعالیت فسفات قلیایی نسبت به مقدار چگالی به ترتیب $20/79$ و $23/49$ $SBG8M$ و $SBG10M$ نوری برای (درصد)، در روز سوم کشت به ترتیب $22/72$ و $26/21$ (درصد) و در روز هفتم کشت به ترتیب $21/52$ و $27/86$ (درصد) کاهش یافته است. همچنین با توجه به شکل (۶) با

خواص قلیایی، منجر به ایجاد اثر کشنده بر روی باکتری‌ها می‌شود. با این وجود طبق مطالعات پیشین، به نظر می‌رسد حضور مقادیر بالای ۸ و ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی نمونه‌های شیشه زیست‌فعال مورد پژوهش، به دلیل شعاع یونی کوچک‌تر منیزیم نسبت به کلسیم و به تبع آن افزایش فشردگی و انسجام شبکه شیشه و کاهش انحلال آن، منجر به کاهش نرخ رهایش یون‌ها با خاصیت قلیایی و محلول و در نتیجه کاهش خواص ضدباکتریایی pH کاهش نمونه‌ها گردیده است [۱۸-۱۷ و ۴۳-۴۵].

غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن مورد مطالعه قرار گرفت. ضمن اینکه ارزیابی‌های زیستی سمیت سلولی و فعالیت فسفات قلیایی بر روی نمونه‌ها پس از ۱، ۳ و ۷ روز کشت در محیط کشت برون‌تنی انجام گردید و خواص ضدباکتریایی آن‌ها در مقابل باکتری مرسا بررسی گردید. طبق نتایج حاصل از طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس تغییر در مقدار عناصر به طور میانگین قبل و بعد سنتز، برای نمونه به ترتیب برابر با $4/08 \pm 4/202$ و SBG8M و SBG10M $2/66 \pm 4/99$ (درصد) بود که بیانگر تشابه مقدار عناصر پیش‌بینی شده با مقدار سنتز شده است. همچنین طبق نتایج طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس، پیک‌های مشخصه پس از ۱۴ روز SBG8M هیدروکسی‌آپاتایت تنها در نمونه غوطه‌وری مشاهده گردید که این نتیجه توسط مشاهده بلورهای کروی هیدروکسی‌آپاتایت در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز تأیید شد. ضمن اینکه با توجه به نتایج آزمون‌های سمیت سلولی و فعالیت فسفات قلیایی، به طور میانگین میزان رشد و تکثیر سلول‌های با افزایش مقدار منیزیم اکسید از MC3T3-E1 استخوان‌ساز ۸ به ۱۰ درصد مولی در ترکیب شیمیایی نمونه‌ها، در روز ۱، ۳ و ۷ کشت به ترتیب $24/14$ ، $24/46$ و $24/69$ (درصد) کاهش یافته است که این امر حاکی از کاهش رشد و تکثیر سلولی و ایجاد سمیت سلولی در حضور مقادیر بالای منیزیم اکسید در ترکیب شیشه‌های زیست‌فعال می‌باشد. علاوه بر این طبق نتایج آزمون $p < 0.0001$ (***). ضدباکتریایی، تفاوت قابل‌ملاحظه آماری برای نمونه SBG8M و SBG10M $3/41 \pm 49/22$ با داشتن به ترتیب $1/22 \pm 40/1$ (درصد) خواص ضدباکتریایی در مقابل $1/22 \pm 40/1$ محاسبه گردید و خواص $p < 0.0001$ باکتری مرسا، برابر با $0/01$ ضدباکتریایی با افزایش مقدار منیزیم اکسید از ۸ به ۱۰ درصد مولی در ترکیب شیمیایی نمونه‌های مورد پژوهش، $18/53$ درصد کاهش یافت؛ بنابراین با توجه به نتایج آزمون‌های زیست‌فعال برون‌تنی مذکور و نیز مطالعات پیشین، می‌توان نتیجه گرفت که حضور مقادیر بالای ۸ و ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی شیشه‌های زیست‌فعال پایه

خواص قلیایی، منجر به ایجاد اثر کشنده بر روی باکتری‌ها می‌شود. با این وجود طبق مطالعات پیشین، به نظر می‌رسد حضور مقادیر بالای ۸ و ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید در ترکیب شیمیایی نمونه‌های شیشه زیست‌فعال مورد پژوهش، به دلیل شعاع یونی کوچک‌تر منیزیم نسبت به کلسیم و به تبع آن افزایش فشردگی و انسجام شبکه شیشه و کاهش انحلال آن، منجر به کاهش نرخ رهایش یون‌ها با خاصیت قلیایی و محلول و در نتیجه کاهش خواص ضدباکتریایی pH کاهش نمونه‌ها گردیده است [۱۸-۱۷ و ۴۳-۴۵].



شکل (۷): فعالیت ضدباکتریایی نمونه‌های شیشه زیست‌فعال پایه سیلیکاتی در مقابل باکتری مرسا.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش شیشه‌های زیست‌فعال پایه سیلیکاتی اصلاح شده با استرانسیم اکسید در حضور مقادیر بالای ۸ و ۱۰ درصد مولی منیزیم اکسید با ترکیب شیمیایی بر پایه $60 \text{SiO}_2 - (36-x) \text{CaO} - 4 \text{P}_2\text{O}_5 - 5 \text{SrO} - (8,10) \text{MgO}$ (درصد مولی) در شرایط برون‌تنی به روش سل-ژل سنتز گردیدند. همچنین خواص زیست‌فعال برون‌تنی نمونه‌های آن، به وسیله مشخصه‌یابی‌های طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس، طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس و بررسی ریزساختار هیدروکسی‌آپاتایت تشکیل شده بر روی سطح آن‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی پس از ۷ و ۱۴ روز

[10] J. R. Jones, "Review of bioactive glass: from hench to hybrids", *Acta Biomater*, vol. 9, pp. 4457–86, 2013.

[11] J. J. Kim, A. El-Fiqi & H. W. Kim, "Synergetic cues of bioactive nanoparticles and nanofibrous structure in bone scaffolds to stimulate osteogenesis and angiogenesis", *ACS Appl Mater Inter- faces*, vol. 9, pp. 2059–73, 2017.

[12] L. Yan, H. Li & W. Xia, "Bioglass could increase cell membrane fluidity with ion products to develop its bioactivity", *Cell Prolif*, vol. 53, pp. 1–16, 2020.

[13] S. Saha, A. Bhattacharjee, S. H. Rahaman, S. Ray, M. K. Marei, H. Jain & et al, "Prospects of antibacterial bioactive glass nanofibers for wound healing: an in vitro study", *Int J Appl Glas Sci*, vol. 11, pp.320–8, 2020.

[14] L. L. Dai, M. L. Mei, C. H. Chu & E.C. M. Lo, "Antibacterial effect of a new bioactive glass on cariogenic bacteria", *Arch Oral Biol*, vol. 117, p. 104833, 2020.

[15] K. Zheng, X. Dai, M. Lu, N. Hüser, N. Taccardi & A. R. Boccaccini, "Synthesis of copper-containing bioactive glass nanoparticles using a modified Stöber method for biomedical applications", *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 150, pp. 159–67, 2017.

[16] S. Kargozar, M. Montazerian, S. Hamzehlou, H. W. Kim & F. Baino, "Mesoporous bioactive glasses (MBGs): promising platforms for antibacterial strategies Saeid", *Acta Biomater*, vol. 81, pp. 1–19, 2018.

[17] S. Majumdar, S. K. Hira, H. Tripathi, A. S. Kumar, P. P. Manna, S. P. Singh & et al, "Synthesis and characterization of barium-doped bioactive glass with potential anti-inflammatory activity", *Ceram Int*, vol. 47, pp. 7143–58, 2021.

[18] R. Björkenheim, E. Jämsen, E. Eriksson, P. Uppstu, L. Aalto-Setälä, L. Hupa & et al, "Sintered S53P4 bioactive glass scaffolds have anti-inflammatory properties and stimulate osteogenesis in vitro", *Eur Cells Mater*, vol. 41, pp. 15–30, 2021.

[19] S. Kargozar, F. Baino, S. Hamzehlou, R. G. Hill & M. Mozafari, "Bioactive glasses: sprouting angiogenesis in tissue engineering", *Trends Biotechnol*, vol. 36, pp. 430–44, 2018.

سیلیکاتی اصلاح شده با استرانسیم اکسید، منجر به کاهش زیست‌فعالی برون‌تنی و خواص ضدباکتریایی آن‌ها می‌گردد.

۵- مراجع

[1] Q. Wu, L. Hu, R. Yan & et al. "Strontium-incorporated bioceramic scaffolds for enhanced osteoporosis bone regeneration", *Bone Res*, vol. 10, p. 55, 2022.

[2] E. Rezabeigi, P. M. Wood-Adams & R. A. Drew, "Synthesis of 45S5 Bioglass® via a straightforward organic, nitrate-free sol-gel process", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 40, pp. 248-252, 2014.

[3] L. L. Hench & J. R. Jones, "Bioactive Glasses: Frontiers and Challenges", *Bioeng. Biotechnol*, Vol. 3, pp. 1-12, 2015.

[4] D. S. Brauer, "Bioactive Glasses—Structure and Properties", *Angew. Chemi – Int. ed*, vol. 54, pp. 4160-4181, 2015.

[5] M. Ruslan, Ch. Kang, G. Shen & F. Fang, "Study on Surface Roughness Generated by Micro-Blasting on Co-Cr-Mo Bio-Implant", *Wear*, vol. 428–429, pp. 111–26, 2019.

[6] Q. Nawaz, M. A. Ur Rehman, J. A. Roether, L. Yufei, A. Grünwald, R. Detsch & A. R. Boccaccini, "Bioactive glass based scaffolds incorporating gelatin/manganese doped mesoporous bioactive glass nanoparticle coating", *Ceramics International*, vol. 45, pp. 14608-14613. 2019.

[7] R. G. Ribas, V. M. Schatkoski, T. L. Do Amaral Montanheiro, B. R. C. De Menezes, C. Stegemann, D. M. G. Leite & G. P. Thim, "Current Advances in Bone Tissue Engineering Concerning Ceramic and Bioglass Scaffolds: A Review", *Ceramics International*, vol. 45, pp. 21051–61, 2019.

[۸] م. حاجیان، م. محمودی و ر. ایمانی، "ساخت و مشخصه‌یابی هیدروژل پلی‌وینیل‌الکل / آلومرا با روش ریخته‌گری حلال جهت کاربرد به‌عنوان زخم‌پوش"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۳، صفحه ۴۶–۳۶، ۱۳۹۶.

[9] A. R. Boccaccini, D. S. Brauer & L. Hupa, Editors. "Bioactive glasses (Smart Materials Series)", Cambridge: Royal Society of Chemistry, vol. 3, pp. P001–530, 2016.

- A. Sinha & M. Das, "Strontium Doped Hydroxyapatite from Mercenaria Clam Shells: Synthesis, Mechanical and Bioactivity Study", *mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 90, pp. 328–36, 2019.
- [30] T. Mehrabi, A. S. Mesgar & Z. Mohammadi, "Bioactive Glasses: A Promising Therapeutic Ion Release Strategy for Enhancing Wound Healing. *ACS Biomater*". *Sci. Eng.* vol. 6, pp. 5399-5430, 2020.
- [31] A. Houaoui, I. Lyyra, R. Agniel, E. Pauthe, J. Massera & M. Boissière, "Dissolution, bioactivity and osteogenic properties of composites based on polymer and silicate or borosilicate bioactive glass", *Mater Sci Eng C*, vol. 107, p. 110340, 2020.
- [32] R. Moonesi Rad, D. Atila, Z. Evis, D. Keskin & A. Tezcaner, "Development of a novel functionally graded membrane containing boron-modified bioactive glass nanoparticles for guided bone regeneration", *Tissue Eng Regen Med*, vol. 13, pp. 1331–45, 2019.
- [33] L. Xia, W. Ma, Y. Zhou, Z. Gui, A. Yao, D. Wang & et al. "Stimulatory effects of boron containing bioactive glass on osteogenesis and angiogenesis of polycaprolactone: in vitro study", *Biomed Res Int*, vol. 2019, p. 8961409, 2019.
- [34] S. S. Prasad, S. Datta, T. Adarsh, P. Diwan, K. Annapurna, B. Kundu & et al. "Effect of boron oxide addition on structural, thermal, in vitro bioactivity and antibacterial properties of bioactive glasses in the base S53P4 composition", *Non Cryst Solids*, vol. 498, pp. 204–15, 2018.
- [35] S. Gomes, C. Vichery, S. Descamps, H. Martinez, A. Kaur, A. Jacobs, J. M. Nedelec & G. Renaudin, "Cu-doping of calcium phosphate bioceramics: From mechanism to the control of cytotoxicity", *Acta Biomater*, vol. 65, pp. 462–474, 2018.
- [36] S. Chen, M. Michálek, D. Galusková, M. Michálková, P. Švancárek, A. Talimian & et al. "Multi-targeted B and Co co-doped 45S5 bioactive glasses with angiogenic potential for bone regeneration", *Mater Sci Eng C*, vol. 112, p. 110909, 2020.
- [37] L. A. Haro Durand, G. E. Vargas, N. M. Romero, R. Vera-Mesones, J. M. Porto-López, A. R. Boccaccini & et al. "Angiogenic effects of ionic dissolution products released from a boron-doped 45S5 bioactive glass", *Mater Chem B*, vol. 3, pp. 1142–8, 2015.
- [20] V. Miguez-Pacheco, L. L. Hench & A. R. Boccaccini, "Bioactive glasses beyond bone and teeth: emerging applications in contact with soft tissues", *Acta Biomater*, vol. 13, pp. 1–15, 2015.
- [۲۱] ا. بی‌غم، س.ع. حسن‌زاده تبریزی، م. رفیعی‌نیا و ح. صالحی، "تولید و مشخصه‌یابی منیزیم سیلیکات مزوحفره جهت کاربردهای رهایش کنترل شده دارو"، *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۱۲، شماره ۱، صفحه ۸۲–۷۴، ۱۳۹۷.
- [22] F. Baino, E. Fiume, M. Miola, F. Leone, B. Onida & E. Verné, "Fe-doped bioactive glass-derived scaffolds produced by sol-gel foaming", *Materials Letters*, vol. 235, pp. 207-211, 2019.
- [23] N. Pajares-Chamorro, J. Shook, N. D. Hammer & X. Chatzistavrou, "Resurrection of antibiotics that methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* resists by silver-doped bioactive glass-ceramic microparticles", *Acta Biomaterialia*, vol. 96, pp. 537-546, 2019.
- [۲۴] م. خورسندقائینی، ع. صادقی اول شهر، س. نوحاسته، ا. م. مولوی و ح. امینی مشهدی، "بررسی خصوصیات حرارتی کامپوزیت پلی‌الکتیک HA (هیدروکسی‌آپاتیت 45S5) اسید با ذرات شیشه زیست‌فعال به‌منظور استفاده در پیچ‌های تداخلی قابل جذب"، *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۱۱، شماره ۴، صفحه ۶۵–۵۶، ۱۳۹۶.
- [25] L. L. Hench, R. J. Splinter, W. C. Allen & T. K. Greenlee, "Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials", *Biomed Mater Res*. vol. 5, pp. 117–41, 1971.
- [26] F. Sharifianjazi, N. Parvin & M. Tahriri, "Synthesis and characteristics of sol-gel bioactive SiO₂-P₂O₅-CaO-Ag₂O glasses". *Non-Crystalline Solids*, vol. 476, pp. 108-113, 2017.
- [27] F. Sharifianjazi, N. Parvin & M. Tahriri, "Formation of apatite nano-needles on novel gel derived SiO₂-P₂O₅-CaO-SrO-Ag₂O bioactive glasses". *Ceramics International*, vol. 43, pp. 15214-15220, 2017.
- [۲۸] ع. شافعی و س. شیبانی، "تأثیر حضور آب، بنزیل الکل و درصد تولید شده به روش CNT-TiO₂ بر روی خواص نانوکامپوزیت CNT سل-ژل درجا"، *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۱۲، شماره ۳، صفحه ۱۵۹–۱۵۰، ۱۳۹۷.
- [29] A. Pal, P. Nasker, S. Paul, A. R. Chowdhury,

derived SiO₂-CaO-P₂O₅ bioglass", *Ceramics International*, vol. 36, pp. 1911-1916, 2010.

[48] A. Balamurugan, G. Balossier, J. Michel, S. Kannan, H. Benhayoune, A. H. S. Rebelo & J. M. F. Ferreira, "Sol-gel derived SiO₂-CaO-MgO-P₂O₅ bioglass system—preparation and in vitro characterization", *Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, vol. 83, pp. 546-553, 2007.

[49] J. Ma, C. Z. Chen, D. G. Wang, Y. Jiao & J. Z. Shi, "Effect of magnesia on the degradability and bioactivity of sol-gel derived SiO₂-CaO-MgO-P₂O₅ system glasses", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 81.1, pp. 87-95, 2010.

[50] A. Saboori, M. Rabiee, F. Moztarzadeh, M. Sheikhi, M. Tahriri & M. Karimi, "Sol-Gel Preparation, Characterisation and in Vitro Bioactivity of Mg Containing Bioactive Glass", *Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics*, vol. 108, p. 155, 2009.

۶- پی نوشت

- [1] Osteoporosis
- [2] Regenerative medicine
- [3] Bone grafting
- [4] Implant
- [5] Biocompatibility
- [6] Tissue engineering
- [7] Bioactive glasses
- [8] Ossification
- [9] Bone conduction
- [10] Bioactivity
- [11] Simulated body fluid (SBF)
- [12] In vitro
- [13] Hydroxyapatite (HA)
- [14] Angiogenesis
- [15] Anti-bacterial
- [16] Anti-inflammatory
- [17] Regeneration
- [18] Drug delivery
- [19] Wound healing
- [20] Hench et al
- [21] Melting method
- [22] Sol-gel method
- [23] Specific surface area (SA)
- [24] Immunomodulation
- [25] Tainioa et al
- [26] X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF)
- [27] X-ray diffraction (XRD)
- [28] Scanning electron microscope (SEM)
- [29] 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide assay
- [30] Alkaline phosphatase (ALP)
- [31] Methicillin-resistant staphylococcus aureus (MRSA)

[38] E. O'Neill, G. Awale, L. Daneshmandi, O. Umerah & K. W. H. Lo, "The roles of ions on bone regeneration", *Drug Disco Today*, vol. 23, pp. 879-90, 2018.

[39] Z. Goudarzi, A. Ijadi, A. Bakhtiari, S. Eskandarinezhad, N. Azizabadi & M. Asgari Jazi, "Sr-doped bioactive glasses for biological applications", *Composites and Compounds*, vol. 2, pp. 105-109, 2020.

[40] J. M. Tainioa, D. A. AvilaSalazar, A. Nommeots-Nomma, Roilandc, Bureau, D. R. Neuville, D. S. Brauer & J. Masseraa, "Structure and in vitro dissolution of Mg and Sr containing borosilicate bioactive glasses for bone tissue engineering", *Non-Crystalline Solids*, vol. 533, p. 119893, 2020.

[41] D. Bellucci, A. Sola, R. Salvatori, A. Anesi, Lu. Chiarini & V. Cannillo, "Role of magnesium oxide and strontium oxide as modifiers in silicate-based bioactive glasses: Effects on thermal behaviour, mechanical properties and in-vitro bioactivity", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 72, pp. 566-575, 2017.

[42] Ö. Demir-Oğuz, A. R. Boccaccini & D. Loca, "Injectable bone cements: What benefits the combination of calcium phosphates and bioactive glasses could bring?", *Bioactive Materials*, vol. 19, pp. 217-236, 2023.

[43] M. Jiménez, C. Abradelo, J. San Román & L. Rojo, "Bibliographic review on the state of the art of strontium and zinc based regenerative therapies. Recent developments and clinical applications", *Materials Chemistry B*, vol. 7, pp. 1974-1985, 2019.

[44] F. Sharifianjazi, N. Parvin & M. R. Tahriri, "Formation of Apatite Nano-Needles on Novel Gel Derived SiO₂-P₂O₅-CaO-SrO-Ag₂O Bioactive Glasses", *Ceramics International*, vol. 43, pp. 15214-20, 2017.

[45] R. L. Doiphode, N. Murty Svs, N. Prabhu & B. P. Kashyap, "Effects of Caliber Rolling on Microstructure and Room Temperature Tensile Properties of Mg-3Al-1Zn Alloy", *Magnesium and Alloys*, vol. 1, pp. 169-75, 2013.

[46] T. Kokubo & H. Takadama, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity", *Biomaterials*, vol. 27, pp. 2907-2915, 2006.

[47] J. Ma, C. Z. Chen, D. G. Wang, X. G. Meng & J. Z. Shi, "Influence of the sintering temperature on the structural feature and bioactivity of sol-gel

* Sajjadi@um.ac.ir

Article Information

Original Research Paper
Doi:

Keywords:

High-Entropy Oxide
Solution
Combustion
Synthesis
Spinel Structure

Abstract

The main object of this project is to synthesize (Co, Cr, Fe, Mn, Ni)₃O₄ high entropy oxide through the solution combustion synthesis (SCS) method in the presence of fuel glycine at various fuel to oxidizer (F/O) (0.9, 0.95, and 1) ratios. In order to do that, raw materials were separately dissolved in deionized water and then they were mixed together and heated to a temperature of 330°C using an electric heater. After the water evaporated, a self-sustained exothermic reaction occurred and the porous powders were obtained. X-ray diffraction (XRD) analysis results showed that single-phase (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ oxides with a crystallinity degree of less than 60% at a fuel-to-oxidizer ratio of 0.90 and without any impurities were synthesized by glycine fuel. Additionally, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) analysis provided evidence for the formation of the desired oxide. Furthermore, inductively coupled plasma (ICP) analysis results indicated the presence of Fe, Co, Ni, Cr, and Mn elements in the synthesized oxide with ratios of 1.0, 0.98, 0.96, 0.94 and 0.95, respectively that verify the chemical composition of the synthesized oxide aligns with the standard chemical composition. Additionally, Raman spectroscopy analysis and elemental surface analysis confirmed the homogeneity of the sample structures.

- [32] Kokubo
- [33] Hydrolysis
- [34] Natural aging
- [35] Artificial aging
- [36] Stabilization
- [37] Optical Density (OD)

– شماره دوم – تابستان ۱۴۰۳ (شماره پیاپی ۶۹)، صص. ۲۳-۱۵

مجله علمی پژوهشی

نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac

بررسی تأثیر نسبت سوخت به اکسیدکننده بر

ساختار اکسیدهای آنتروپی بالای (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄

آذر اسمعیل زایی^۱، جلیل وحدتی خاکی^۲، سجادی^{۳*}

- ۱- دانشجوی دکتری، گروه مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
- ۲- استاد، گروه مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
- ۳- استادیار، گروه مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

* Sajjadi@um.ac.ir

چکیده

در حضور (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ هدف اصلی مطالعه حاضر، سنتز اکسید آنتروپی بالای (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ با استفاده از روش سوخت به اکسیدکننده (۱، ۰/۹۵ و ۰/۹۰) است. بدین منظور نیترات‌های عناصر فوق و همچنین سوخت به طور متوالی در آب حل شده و پس از اختلاط کامل با استفاده از هیتر برقی تا دمای ۳۳۰°C احتراقی خود پیش‌رونده رخ داده و نهایتاً پودرهای متخلخل سنتز گردید. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که ساختار تک‌فاز (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ با درجه بلورینگی کمتر از ۶۰٪ در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹۰ و بدون ناخالصی‌ها سنتز شده است. همچنین نتایج بررسی با میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) نشان داد که ساختار تک‌فاز (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ با درجه بلورینگی کمتر از ۶۰٪ در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹۰ و بدون ناخالصی‌ها سنتز شده است. همچنین نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (ICP) نشان داد که ساختار تک‌فاز (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ با درجه بلورینگی کمتر از ۶۰٪ در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹۰ و بدون ناخالصی‌ها سنتز شده است. همچنین نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (ICP) نشان داد که ساختار تک‌فاز (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ با درجه بلورینگی کمتر از ۶۰٪ در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹۰ و بدون ناخالصی‌ها سنتز شده است. همچنین نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (ICP) نشان داد که ساختار تک‌فاز (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ با درجه بلورینگی کمتر از ۶۰٪ در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹۰ و بدون ناخالصی‌ها سنتز شده است. همچنین نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (ICP) نشان داد که ساختار تک‌فاز (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ با درجه بلورینگی کمتر از ۶۰٪ در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹۰ و بدون ناخالصی‌ها سنتز شده است.

An Investigation on the Effect of Fuel to Oxidizer Ratio on the Structural Properties of (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ High Entropy Oxide

Azar Esmaeilzaei¹, Jalil Vahdati Khaki², Seyed Abdelkarim Sajjadi^{3*}, Sahar Mollazadeh³

- 1- Ph.D. Student, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad (FUM), Mashhad, Iran.
- 2- Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad (FUM), Mashhad, Iran.
- 3- Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad (FUM), Mashhad, Iran.

۱- مقدمه

امروزه محققین متالورژی و علم مواد به دنبال آن هستند که با ابداع مواد نوین، به توسعه علم و صنعت بپردازند. از دستاوردهای حاصل می توان به تولید دسته جدیدی از سرامیک ها اشاره کرد که در سال های اخیر به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی عالی مانند هدایت سوپر یونی در دمای اتاق، ثابت دی الکتریک بالا، ویژگی های ساختاری منحصر به فرد، خواص مغناطیسی، ذخیره انرژی برگشت پذیر، عملکرد کاتالیستی و پایداری حرارتی بالا مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته اند [۱-۳]. از آنجایی که آنتروپی ترکیب شدن این سرامیک ها پیشینه است، موجب شده است که آن ها را اکسیدهای آنتروپی بالا نام گذاری کنند که باعث متمایز شدن این دسته از اکسیدها با اکسیدهای معمول شده است. تولید اکسیدهای آنتروپی بالا یکی از بزرگ ترین تحولات صنعتی برای کاهش مصرف انرژی، افزایش طول عمر محصولات، کاهش هزینه و کاهش آلاینده های زیست محیطی است.

نتایج ارائه شده در زمینه سنتز اکسیدهای آنتروپی بالا نشان می دهد که تعداد کاتیون لازم برای تشکیل اکسیدهای آنتروپی بالا وابسته به رابطه ترمودینامیکی آنتروپی و وضعیتی می باشد. بر اساس روابط ترمودینامیکی ارائه ΔS_{conf} شده برای محاسبه ی آنتروپی وضعیتی می توان گفت، باشد، ترکیب مورد نظر $\Delta S_{conf} \leq R \ln 5$ در صورتی که آنتروپی بالا محسوب می گردد. این شرایط تنها در حالتی رخ می دهد که تعداد کاتیون های موجود در ساختار مورد نظر، بیشتر یا برابر با پنج کاتیون باشد؛ به عبارت دیگر، در صورتی که ساختار دارای حداقل پنج کاتیون باشد، ترکیب مورد نظر به عنوان اکسید آنتروپی بالا طبقه بندی می شود [۴-۱۰]. اکسیدهای آنتروپی بالا بر اساس ساختارشان به ۴ دسته پروسکایت، فلوریت، راک سالت و اسپینلی تقسیم می شوند [۱۱-۱۴]. از میان آن ها ساختار اسپینلی یکی از شناخته شده ترین و نیز پر کاربردترین ترکیبات اکسیدهای آنتروپی بالا می باشد که از سال ۲۰۱۹ روی آن تحقیقات گسترده ای انجام گرفته است. طبق

مقالات ارائه شده تا به امروز تمرکز محققین بر سه اکسید $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ ، اسپینلی ۵ کاتیونی با ترکیب $(Fe, Mn, Ni, Mg, Cr)_3O_4$ و $(Fe, Mn, Mg, Co, Cr)_3O_4$ می باشد که در بین این سه ترکیب اکسیدهای آنتروپی بالا با بهترین خواص $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ ترکیب ترموالکتریک و خواص مغناطیسی را دارا می باشند [۱۵]. به $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ اکسیدهای آنتروپی بالا مانند دلیل وجود تعداد یون های زیاد، اخیراً به عنوان آند در ساخت باتری های لیتیم دار مورد استفاده قرار می گیرند زیرا استفاده از آنها باعث افزایش طول عمر باتری ها می شود. علاوه بر آن، به دلیل اینکه این ترکیب جدید انرژی هیدراسیون را نسبت به اکسیدهای سنتی کاهش می دهد از آن به عنوان کاتد در آزمون های الکتروشیمی استفاده می شود [۱، ۱۶-۱۷].

تمرکز اکثر محققان در مورد سنتز اکسیدهای آنتروپی بالا، روی روش حالت جامد می باشد که روشی طولانی مدت و زمان بر است و از نظر مصرف انرژی مقرون به صرفه نیست. در این تحقیق با تمرکز بر روش سنتز احتراقی در محلول در کمترین زمان و صرفه جویی در مصرف انرژی، هزینه های تولید این ماده نسبت به روش پیشین کاهش داده شده است. فرایند سنتز احتراقی در محلول یکی از روش های مرسوم در تولید اکسیدهای سرامیکی طی فرایندی کوتاه مدت است. در این روش از نیترات فلزات به عنوان عامل اکسیدکننده و از سوخت به عنوان عامل احیاکننده بهره برده می شود [۱۸-۱۹]. دلایل انتخاب و مزیت های روش سنتز احتراقی در محلول به شرح زیر است:

۱. حل شدن مواد اولیه در آب و اختلاط مواد در مقیاس مولکولی، منجر به یکنواخت شدن و خلوص ترکیب شیمیایی محصول نهایی می شود.
۲. بالا بودن دمای واکنش منجر به تسهیل تبلور فازهایی با دمای تشکیل بالا نظیر ترکیبات بین فلزی، محلول جامد و تشکیل اکسیدهای آنتروپی بالا می شود. همچنین این ویژگی باعث سنتز ماده ای خالص و بلوری نیز می شود.

(ترکیب استوکیومتری) جهت سنتز استفاده شده است. مشخص شده است که در نسبت سوخت به اکسیدکننده بالاتر از یک، محیط سنتز احیایی شده و عناصر فلزی همچون نیکل و کبالت در ساختار ظهور پیدا می کنند. به منظور حذف عناصر ناخالصی در پودرهای سنتز شده، بایستی یک فرآیند عملیات حرارتی صورت می گرفت. [۲۲]. به همین دلیل به منظور سنتز تک مرحله ای (بدون عملیات حرارتی) اکسید مورد نظر، از نسبت سوخت به اکسیدکننده کمتر از یک به منظور ایجاد محیط سنتز اکسیدی و جلوگیری از تشکیل عناصر فلزی ناخواسته بهره برده شد.

طبق مقالات بررسی شده هیچ گزارشی مبنی بر سنتز اکسیدهای آنتروپی بالای تک فاز به روش سنتز احتراقی در محلول تک مرحله ای و بدون استفاده از کوره ارائه نشده است. از طرفی، عناصر ناخواسته به صورت فلزی در نمونه ها مشاهده شده است؛ اما در این تحقیق با کاهش نسبت سوخت به اکسیدکننده از حالت استوکیومتری، محیط سنتز از احیایی به سمت اکسیدی رفته و شرایط را برای سنتز اکسید مورد نظر به صورت تک مرحله ای بدون نیاز به کوره فراهم نموده است [۱۵ و ۲۴].

بنابراین، هدف از این مطالعه، بررسی و امکان سنجی سنتز به روش سنتز احتراقی $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$ اکسید در محلول به صورت تک مرحله ای (بدون عملیات حرارتی) با کاهش نسبت سوخت به اکسیدکننده به صورت تک فاز و با اندازه ذره نانومتری و با خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب می باشد. همچنین بررسی خواص ساختاری با استفاده از میکروسکوپ رزولوشن بالای الکترونی عبوری (و طیف سنجی رامان از جمله اهداف این مطالعه HRTEM) می باشد. با توجه به ویژگی هایی که در بالا برای روش سنتز احتراقی در محلول ارائه شد می توان گفت که سنتز ترکیب با این روش $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Cr})_3\text{O}_4$ آنتروپی بالا امکان پذیر می باشد. بدین ترتیب می توان این ترکیبات را برخلاف سایر روش های استفاده شده، با حداقل تجهیزات و هزینه بدون عملیات حرارتی سنتز نمود.

۳. کوتاه بودن زمان فرایند احتراقی و آزاد شدن محصولات گازی در حین فرایند از رشد ذرات جلوگیری کرده و منجر به تشکیل محصولی در ابعاد نانومتری و سطح ویژه بالا می گردد.

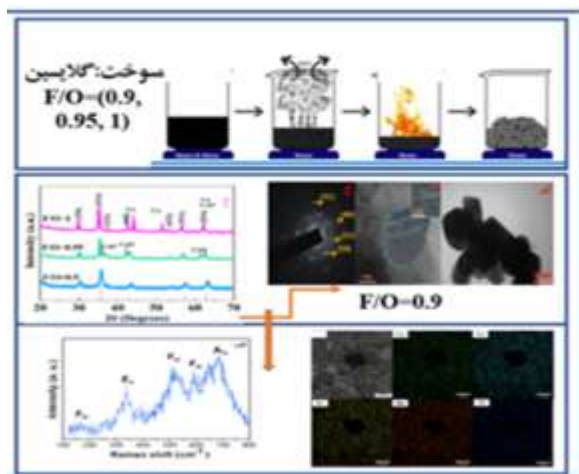
۴. ساده و ارزان بودن تجهیزات و در دسترس بودن مواد اولیه که منجر به کاهش هزینه و صرفه جویی در مصرف انرژی می شود [۱۹-۱۸].

در سال ۲۰۱۹ ماو و همکارانش^۱ [۲۲] برای اولین بار در $(\text{Co, Cr, Fe, Mn, Ni})_3\text{O}_4$ ژاپن توانستند سرامیک اکسید به روش سنتز احتراقی تولید نمایند. به این صورت که در ابتدا پودرهای نیترا ت به همراه گلایسین را با نسبت سوخت به اکسیدکننده ۲ سنتز کرده و به دلیل تشکیل عناصر تحت $1123-523\text{ K}$ ناخواسته در کوره تیوبی در دمای اتمسفر هوا حرارت دادند سپس در دمای اتاق آن را سرد نشان XRD کرده تا اینکه فوم سیاه رنگ حاصل شد. نتایج داد که با عملیات حرارتی در کوره، عناصر ناخواسته حذف شده و ساختار مورد نظر به صورت تک فاز تشکیل شده است. همچنین طبق نتایج گزارش شده، سوخت گلایسین برای سوختن می باشد و می تواند با H_2 منبعی از کربن و کاتیون های فلزی ترکیب هایی تشکیل دهند بنابراین باعث تسهیل ایجاد مخلوط همگنی از کاتیون در محلول ها یا ژل می شوند که می توانند سوخت مناسبی برای سنتز اکسیدهای آنتروپی بالا باشند [۲۳].

از جمله چالش های مهم و مطرح شده در منابع برای روش سنتز احتراقی در محلول، انتخاب بهینه نسبت سوخت به اکسیدکننده می باشد. توجه به این امر که تغییر نسبت سوخت به اکسیدکننده باعث تغییر شرایط احیایی و اکسیدی محیط سنتز می شود، می تواند موجب ایجاد رفتارهای واکنشی متفاوت و در نتیجه سنتز عناصر ناخواسته گردد. بر اساس منابع، این پارامتر روی مواردی از جمله میزان بلورینگی، مورفولوژی و ریزساختار، اوج جابج و خواص پودر تولیدی تأثیر بسزایی دارد. در مقالات ارائه شده مرتبط با سنتز اکسیدهای آنتروپی بالا به روش سنتز احتراقی در محلول، از نسبت سوخت به اکسیدکننده بالاتر از یک

۰/۰۱ گرم از پودرهای سنتز شده پس از نرم ساب شدن در ۳۰ الکل پراکنده شدند. سپس یک قطره ۵۰۰ نانومتر آگات در پوشش داده TEM از این سوسپانسیون روی گرید استاندارد شد و سپس عکس برداری انجام گردید. همچنین از آزمون (ICP-OES طیف سنجی نشری پلاسما جفت شده القایی) جهت محاسبه میزان Varian ساخت شرکت ES مدل ۷۳۰- (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ عناصر موجود در ترکیب سنتز شده استفاده شد.

علاوه بر آن از آنالیز طیف سنجی رامان کانفو کال با طول جهت ارزیابی هندسی ساختار و تعیین ۵۳۲ nm موج پیوندهای شیمیایی ساختار استفاده شد. همچنین به منظور بررسی توزیع همگن عناصر موجود در ترکیب سرامیکی از آنالیز سطحی (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ آتروپی بالای عصری استفاده شد. درجه بلورینگی الگوی پراش فازهای بلورین به کمک آنالیز ریتولد بلورک ها تعیین گردید. شماتیک فرآیند سنتز و آنالیزها در شکل ۱ خلاصه شده است.



شکل (۱): طرحواره روش سنتز و آنالیزهای انجام شده.

۳- نتایج و بحث

نتایج نمونه‌های سنتز شده در حضور سوخت گلاسیسین در نسبت سوخت به اکسیدکننده مختلف (۰/۹، ۰/۹۵ و ۱) در شکل ۲ نمایش داده شده است. مطابق شکل ۲، در تمامی الگوهای پراش اشعه ایکس پودرهای سنتز شده با سوخت

۲- مواد و روش تحقیق

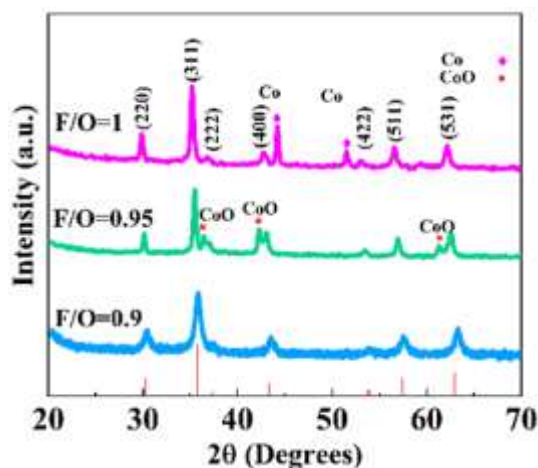
به روش (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ سنتز اکسید آتروپی بالا احتراق در محلول به کمک نیترات‌های فلزات آهن، منگنز، نیکل، کبالت و کروم به عنوان اکسیدکننده و گلاسیسین به عنوان سوخت صورت پذیرفت. در این پژوهش تأثیر در فرآیند سنتز (F/O پارامتر نسبت سوخت به اکسیدکننده) بررسی گردید. مقادیر مطلوب از هر پودر (نیترات‌ها و gr ۰/۰۰۱ سوخت) توسط ترازوی دیجیتال با دقت اندازه‌گیری شد سپس در کمترین مقدار آب دیونیزه حل شده و توسط استیرر هم زده شد تا محلولی یکنواخت حاصل شود. سپس جهت انجام فرایند سنتز، محلول نهایی روی هات پلیت ۳۳۰ قرار داده شد. در نهایت پودرهای متخلخل C با دمای سنتز شدند. مقادیر استفاده شده از هر نیترات و سوخت در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول (۱): مقادیر استفاده شده از مواد اولیه شامل نیترات‌ها و سوخت برحسب گرم.

نسبت سوخت به اکسیدکننده	F/O=0.9	F/O=0.95	F/O=1
gr گلاسیسین	۱/۲۰۱۱	۱/۴۲۶۳	۱/۹۰۸۴
gr نیترات نیکل	۰/۹۵۹۶	۰/۹۵۹۶	۰/۹۵۹۶
gr نیترات منگنز	۰/۸۲۸۳	۰/۸۲۸۳	۰/۸۲۸۳
gr نیترات کروم	۱/۳۲۰۵	۱/۳۲۰۵	۱/۳۲۰۵
gr نیترات آهن	۱/۳۳۳۲	۱/۳۳۳۲	۱/۳۳۳۲
gr نیترات کبالت	۰/۹۶۰۴	۰/۹۶۰۴	۰/۹۶۰۴

از آنالیزهای پراش اشعه ایکس به منظور بررسی تأثیر مقدار سوخت بر ترکیب شیمیایی محصول نهایی (پودرهای حاصل از واکنش احتراقی) استفاده شد. آنالیزهای پراش اشعه ایکس پودرهای حاصل از سنتز احتراقی با استفاده از دستگاه Cu-Kα و با استفاده از پرتوافشانی با اشعه (GNR Explorer با طول 2θ=25-70 و در گستره ۱/۵۴ Å طول موج) انجام شد.

به منظور شناسایی ترکیبات شیمیایی و ساختار بلوری از میکروسکوپ الکترونی روبشی با قدرت تفکیک بالا استفاده شد. علاوه بر آن از میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز جهت بررسی دقیق ریزساختار و اندازه‌ی ذرات سنتز شده، TEM استفاده گردید. جهت آماده سازی نمونه برای آنالیز



نمونه‌های سنتز شده در نسبت سوخت به XRD شکل (۲): نتایج اکسیدکننده مختلف (۰/۹، ۰/۹۵ و ۱).

به عنوان (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ گلايسين، فاز اسپینلی فاز اصلی شناخته شد. بر اساس نتایج، پیک‌های ریزی از Co و فازهای ناخواسته که می‌تواند مربوط باشد به فاز در تمامی نمونه‌ها به جز نمونه سنتز شده در نسبت CoO K₆₀₃ سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ بعد از سنتز در دمای مشاهده می‌شود. همچنین مطابق شکل ۲، ساختار اسپینلی با درجه کمی از (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ تک فاز بلورینگی (<60%) در نمونه‌ی سنتز شده در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ به دست آمده است. تغییر در فاز اسپینل سنتز شده در نسبت سوخت به اکسیدکننده‌های مختلف را می‌توان به تغییر شرایط اکسیداسیون و احیایی مرتبط دانست [۲۵].

در نسبت سوخت به اکسیدکننده استوکیومتری Co حضور قابل قبول است زیرا تمایل احیا اکسید نیکل و کبالت در حضور عامل احیاکننده مانند سوخت نسبت به عناصر دیگر نسبت به فلز آهن، منگنز و Co بالاتر می‌باشد. چرا که فلز از Co کروم نجیب‌تر می‌باشد. به منظور حذف فاز ناخواسته در نسبت سوخت به (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ ترکیب اکسیدکننده یک، میزان سوخت را کاهش داده تا محیط آزمایش اکسیدی شود. مطابق الگوی پراش اشعه ایکس (شکل ۲) با کاهش نسبت سوخت به اکسیدکننده به ۰/۹۵ تبدیل شده است؛ در ادامه CoO به Co فاز ناخواسته از ساختار با کاهش دادن نسبت CoO به منظور حذف از CoO و Co سوخت به اکسیدکننده تا ۰/۹، فاز ناخواسته به صورت (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ ساختار حذف شده و (شکل XRD تک فاز تشکیل شده است. مطابق نتایج آنالیز (۲)، نمونه‌ی سنتز شده در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ عاری از فازهای ناخواسته می‌باشد و به صورت تک فاز سنتز شده است از این رو به عنوان نمونه‌ی بهینه انتخاب شده و در ادامه به بررسی‌های ساختاری آن پرداخته می‌شود.

شکل ۳- الف تصویر TEM نمونه‌ی (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ سنتز شده با سوخت گلايسين، با نسبت سوخت به (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ به نسبت سوخت به اکسیدکننده‌ی ۰/۹ را نشان می‌دهد. همچنین به منظور بررسی اطلاعات ساختار سرامیک سنتز شده از تصاویر میکروسکوپ استفاده شد. با (HRTEM) الکترونی عبوری با وضوح بالا^۲ (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ می‌توان گفت که ذرات تک فاز TEM توجه به تصویر چندوجهی می‌باشند. همان‌طور که در (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ شکل ۳-ب مشاهده می‌شود فاصله بین صفحه‌ای صفحات ۲۵۱ می‌باشد که مربوط به صفحه‌ی (۳۱۱) فاز اسپینلی nm است و همچنین مطابق شکل، حاشیه‌های شبکه به وضوح مشاهده نمی‌شود که ناشی از بلورینگی پایین نمونه‌ها می‌باشد [۲۶]. علاوه بر آن شکل ۳-ج الگوی پراش الکترونی می‌باشد و با نتایج FCC را نشان می‌دهد که مربوط به ساختار تطابق خوبی دارد XRD.

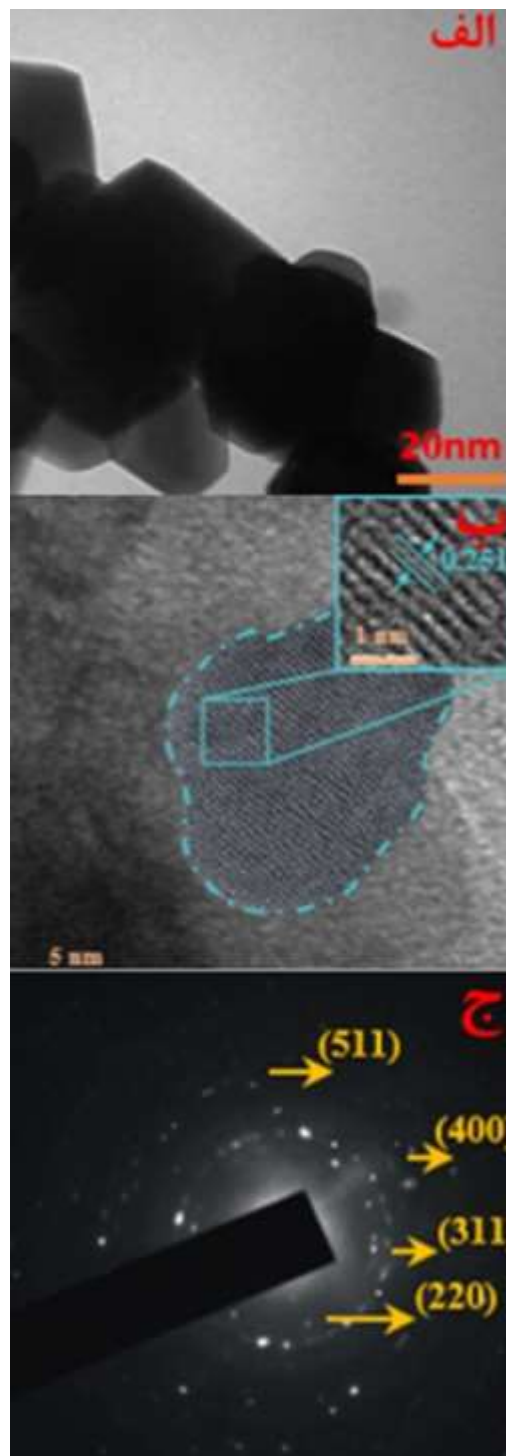
به عنوان نتیجه‌گیری از این بخش می‌توان گفت که اکسید با ساختار اسپینلی (Fe, Mn, Ni, Co, Cr)₃O₄ آنتروپی بالای به طور موفقیت آمیزی به روش سنتز احتراقی در محلول در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ سنتز شده است.

۰/۹ بهره برده شده است. نتیجه‌ی این آزمون حضور عناصر با نسبت ۱/۰: ۰/۹۸: ۰/۹۶: ۰/۹۴: Fe, Co, Ni, Cr و Mn و ۰/۹۵ را نشان می‌دهد (جدول ۲). با در نظرگیری مقداری خطا برای وزن کردن مواد، حل‌سازی و خطای محاسباتی دستگاه، عدد به‌دست‌آمده با دقت بالایی، نزدیکی مقدار عناصر را به مقدار تئوری نشان می‌دهد.

ICP-جدول (۲): نتایج آزمون

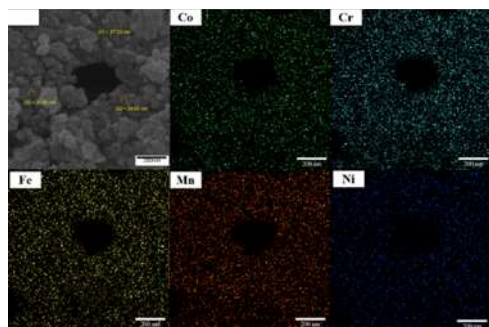
عنصر	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
نسبت عنصر	۰/۹۸	۰/۹۴	۱	۰/۹۵	۰/۹۶

به‌منظور بررسی تشکیل ساختار اسپینلی نمونه اکسیدهای و شناسایی مدها، $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ آنژیروپی بالا طیف پراکندگی رامان مربوط به نمونه‌های سنتز شده با سوخت گلاسیسین در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ در شکل ۴ نشان داده شده است. به‌طور کلی در طیف‌سنجی با $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ رامان اکسید آنژیروپی بالا، 176 cm^{-1} ، 339 cm^{-1} ساختار اسپینلی پنج قله در طول موج‌های TEM مشاهده می‌شود که این نتایج با نتایج ۵۸۴ و ۶۸۰ و ۵۱۱ و گروه OH موافقت خوبی دارد. این ماده دارای تقارن اولیه می‌باشد که به ترتیب مرتبط با پنج مد $Fd-3m$ فضایی می‌باشند. $A1g$ و $3F2g$ ، $3F2g$ ، Eg ، $3F2g$ ارتعاشی فعال (در فضاها M-O به پیوندهای اکسیژن - فلز $A1g$) به پیوندهای $3F2g$ و Eg اکتاهدرال مربوط می‌شود؛ همچنین اکسیژن-فلز در فضاها تتراهدرال مرتبط می‌باشد که به‌خوبی تشکیل ساختار اسپینلی را اثبات می‌کند. در کنار این ظاهر گردیده است که به سلول 639 cm^{-1} امدها نیز قله واحد اکتاهدرال ساختار اسپینلی معکوس نسبت داده می‌شود که علت آن جایگزینی برخی کاتیون‌های سه ظرفیتی (دو ظرفیتی) با کاتیون‌های دو ظرفیتی (سه ظرفیتی) در مکان‌های اکتاهدرال (تتراهدرال) می‌باشد که تا حدی وارونگی در می‌تواند رخ $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ ساختارهای اسپینلی دهد. این حالت نشان‌دهنده این است که ساختارهای اسپینلی به روش سنتز وابسته می‌باشد. با $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ این حال در طیف رامان در سمت طول موج‌های بیشتر،



از پودرهای HRTEM، (ب) تصویر TEM شکل (۳): الف) تصویر سنتز شده با سوخت گلاسیسین در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۰/۹ و (ج) الگوی پراش الکترونی.

از آزمون طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی (جهت محاسبه میزان عناصر موجود در ترکیب ICP-OES) سنتز شده با سوخت گلاسیسین با نسبت سوخت به اکسیدکننده



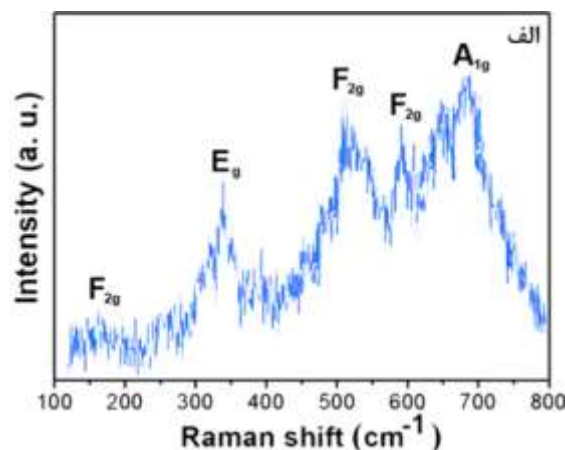
شکل (۵): نتایج آنالیز سطحی عنصری از اکسید آنتروپی بالا سنتز شده در نسبت سوخت به $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ اکسید کننده ۰/۹.

نتایج حاکی از آن است که توزیع تمام عناصر موجود در همگن است لذا این آنالیز تأییدی در نمونه ساختار تک فاز بر تشکیل تک فاز آنتروپی بالا در این نمونه است.

۴- نتیجه گیری

- در این پژوهش با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول توسط سوخت گلايسين در نسبت سوخت به اکسید کننده سنتز $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ اکسید آنتروپی بالای گردید.
- با نتایج به دست آمده از آنالیز پراش اشعه ایکس و تصویر $(0/251)$ که nm و محاسبه فاصله بین صفحه‌ای (HRTEM) مربوط به صفحه‌ی (۳۱۱) می‌باشد، تشکیل اکسید مورد نظر با فاز اسپینلی تأیید شد.
- آزمون طیف سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی، را به ترتیب با نسبت Fe, Co, Ni, Cr و Mn حضور عناصر $1/0 : 0/98 : 0/96 : 0/94 : 0/95$ نشان می‌دهد که بیانگر مطابقت ترکیب شیمیایی اکسید سنتز شده با ترکیب شیمیایی استاندارد است که می‌توان ادعا کرد که اکسید آنتروپی بالا در حضور سوخت گلايسين در $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۹ سنتز شده است.
- در طیف رامان پودرهای سنتز شده، پنج مد ارتعاشی فعال مشاهده شده است که $A1g$ و $3F2g$ ، $3F2g$ ، Eg و $3F2g$ مشاهده شده است که می‌توان ادعا کرد که اکسید آنتروپی بالا در حضور سوخت گلايسين در $(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۹ سنتز شده است.

جابجایی‌هایی مشاهده می‌شود که به علت اختلاف غلظت جای خالی اکسیژنی و اختلاف در شعاع یونی متفاوت پنج کاتیون می‌باشد که باعث ایجاد فاصله پیوندی متفاوتی در ساختار می‌شود. علاوه بر آن، جابجایی پیوندها به کاهش و یا افزایش در ثابت شبکه به دلیل حضور کاتیون‌های بزرگ‌تر و یا کوچک‌تر در ساختار شبکه که باعث ایجاد اعوجاج در ساختار می‌شود وابسته می‌باشد. مطابق شکل ۴ جابجایی در محل پیک‌ها در طیف رامان مشاهده می‌شود که همان‌طور که پیش‌تر ذکر شد به دلیل تفاوت در میزان اعوجاج و جای خالی اکسیژنی در ساختار می‌باشد [۳-۲، ۱۶ و ۲۷].



شکل (۴): طیف رامان نمونه‌های سنتز شده با نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۹.

$(Fe, Mn, Ni, Co, Cr)_3O_4$ به منظور بررسی یکنواختی نمونه‌ی اسپینلی، از پودرهای تصاویر آنالیز سطحی عنصری^۳ گرفته شده است. پودرهای اکسید آنتروپی بالای سنتز شده با سوخت گلايسين در نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۹ را می‌توان در شکل ۵ مشاهده کرد.

[11] J. Niu, W. Li, P. Liu, K. Zhang & et al. "Effects of silicon content on the microstructures and mechanical properties of (AlCrTiZrV)-Six-N high-entropy alloy films", *Entropy*, vol. 21, no, 1, pp. 72-84, 2019.

[12] M. H. Hsieh & W.J. Shen, "Structure and properties of two Al-Cr-Nb-Si-Ti high-entropy nitride coatings", *Surf Coatings Technol*, vol. 23, no, 11, pp. 18-23, 2013.

[13] H. Chen, W. Lin, Z. Zhang, K. Jie & et al, "Mechanochemical Synthesis of High Entropy Oxide Materials under Ambient Conditions: Dispersion of Catalysts via Entropy Maximization", *ACS Mater Lett*, vol. 1, no, 1, pp. 83-91, 2019.

[14] A. D. Dupuy, X. Wang & J. M. Schoenung, "Entropic phase transformation in nanocrystalline high entropy oxides", *Mater Res Lett*, vol. 7, no, 2, pp. 60-67, 2019.

[15] M. Stygar, M. J. Dąbrowa, M. Moździerz & et al. "Formation and properties of high entropy oxides in Co-Cr-Fe-Mg-Mn-Ni-O system", *Novel (Cr,Fe,Mg,Mn,Ni)3O4 and (Co,Cr,Fe,Mg,Mn)3O4 high entropy spinels*", *J Eur Ceram Soc*, vol. 40, no, 4, pp. 44-50, 2020.

[16] B. Talluri, K. Yoo & J. Kim, "High entropy spinel metal oxide (CoCrFeMnNi)₃O₄ nanoparticles as novel efficient electrocatalyst for methanol oxidation and oxygen evolution reactions", *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no, 1, pp.53-60, 2022.

[17] B. Talluri, M. L. Aparna & N. Sreenivasulu, "High entropy spinel metal oxide (CoCrFeMnNi)₃O₄ nanoparticles as a high-performance supercapacitor electrode material", *J Energy Storage*, vol. 24, no, 11, pp. 16-23, 2021.

[۱۸] به روش‌های و.ع. سعیدی، "تولید پودر کاربید کروم ا.امیرکاوئی [۱۸] سنتز احتراقی و مکانوشیمیایی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۲، شماره ۲، صفحه ۱-۱۲، ۱۳۸۹.

[۱۹] م. عادل، ر. عبدالله پور و م. سلطانی، "بررسی تأثیر اندازه ذرات نیکل چگالی خام بر فازهای تشکیل شده و توزیع تخلخل در کامپوزیت فرآیندهای تولید شده به روش سنتز احتراقی"، *NiAl-TiB2-TiC*، نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۲، شماره ۴، صفحه ۳۹-۲۹، ۱۳۹۸.

[20] E. Garmroudi Nezhad, F. Kermani, Z. Mollaei, J. Vahdati Khakhi & S. Mollazadeh. "Interference of oxygen during the solution combustion synthesis process of ZnO particles: Experimental and data

۵- مراجع

[1] D. Wang, S. Jiang, C. Duan, J. Mao, Y. Dong, K. Dong & et al, "Spinel-structured high entropy oxide (FeCoNiCrMn)₃O₄ as anode towards superior lithium storage performance", *J Alloys Compd*, 2020;156158. vol. 21, no, 9, pp. 72-84, 2020.

[2] B. Petrovi, W. Xu, M. G. Musolino, F. Pantò, S. Patanè, N. Pinna & et al, "High-Entropy Spinel Oxides Produced via Sol-Gel and Electrospinning and Their Evaluation as Anodes in Li-Ion Batteries", *J Electrochem Sci Technol*, vol. 23, no, 11, pp. 1-19, 2022.

[3] J. Arshad, N. K. Janjua & R. Raza, "Synthesis of novel (Be,Mg,Ca,Sr,Zn,Ni)₃O₄ high entropy oxide with characterization of structural and functional properties and electrochemical applications", *J Electrochem Sci Technol*, vol. 12, no, 1, pp. 112-125, 2021.

[4] J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M. C. Quinn & et al, "High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics", *Sci Rep*, vol. 6, no, 11, pp. 2-11, 2016.

[5] S. Jiang, T. Hu, J. Gild, N. Zhou, J. Nie, M. Qin & et al. "A new class of high-entropy perovskite oxides", *Scr Mater*, vol. 23, no, 11, pp. 116-120, 2018.

[6] A. Mao, H. Z. Xiang, Z. G. Zhang, K. Kuramoto, H. Zhang & Y. Jia." A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties", *J Magn Magn Mater*, vol. 23, no, 11, pp. 1651-1660, 1988.

[7] Y. Zhang, Z. B. Jiang, S. K. Sun, W. M. Guo & et al, "Microstructure and mechanical properties of high-entropy borides derived from boro/carbothermal reduction", *J Eur Ceram Soc*, vol. 39, no, 30, pp. 1657-1668, 2019.

[8] S. V. Divinski & A. V. Pokoev, "A Mystery of "Sluggish Diffusion" in High-Entropy Alloys", *The Truth or a Myth? Diffus Found*, vol. 23, no, 11, pp. 69-104, 2018.

[9] J. Gild, J. Braun, K. Kaufmann & et al. "A high-entropy silicide: (Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si₂", *J Mater*, vol. 5, no, 3, pp. 337-343, 2019.

[10] H. Chen, H. Xiang, F. Z. Dai, J. Liu & et al. "High porosity and low thermal conductivity high entropy (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C", *J Mater Sci Technol*, vol. 35, no, 8, pp. 56-60, 2019.

modeling approaches", J Ind Eng Chem, vol. 10, no, 13, pp. 24-38, 2022.

۶- پی نوشت

- [1] Mao et al
[2] High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)
[3] Elemental Mapping Image

[۲۱] م. بیهقی، "بررسی تأثیر فعال سازی مکانیکی و سرعت گرمایش بر به روش سنتز احتراقی"، NiAl-Al₂O₃ تشکیل کامپوزیت نانو ساختار فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۴، صفحه ۱-۲۵، ۱۳۹۶.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال هجدهم - شماره دوم - تابستان ۱۴۰۳ (شماره پیاپی ۶۹)، صص. ۴۶-۲۵

[22] A. Mao, F. Quan, H. Z. Xiang & Z. G. Zhang, "Synthesis and ferrimagnetic property of spinel (CoCrFeMnNi)₃O₄ high-entropy oxide nanoparticles", J Mol Struct, vol. 23, no, 11, pp. 8-11, 2019.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی عملکرد تشکیل ترک های عمودی در آزمون

YSZ-اکسیداسیون و شوک حرارتی پوشش نانو

با فرآیند پاشش YSZ اعمال شده روی 40%wtAl₂O₃

پلاسمایی اتمسفری

[23] A. V. Saghiri, S. M. Beidokhti, J. V. Khaki & A. Salimi, "One-step synthesis of single-phase (Co, Mg, Ni, Cu, Zn) O High entropy oxide nanoparticles through SCS procedure: Thermodynamics and experimental evaluation", J Eur Ceram Soc, vol. 41, no, 1, pp. 63-71, 2021.

[24] B. Liang & Y. Ai, "Spinel-type (FeCoCrMnZn)₃O₄ high-entropy oxide: Facile preparation and supercapacitor performance", Materials (Basel), vol. 13, no, 24, pp. 1-9, 2020.

[25] A. Esmailzaei, J. Vahdati Khaki, S. Sajjadi abdolkarim & S. Mollazadeh, "Synthesis and crystallization of (Co, Cr, Fe, Mn, Ni)₃O₄ high entropy oxide: The role of fuel and fuel-to-oxidizer ratio", J Solid State Chem, vol. 23, no, 11, pp. 16-26, 2023.

سعيد تقی ره
مقاله پژوهشی

۱- دکتری مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی

دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت، تهران، ایران.

۲- دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و

فناوری های ساخت، تهران، ایران.

* s.ramezany2013@gmail.com

چکیده

و بهبود مقاومت YSZ روی 40%wtAl₂O₃ هدف از انجام پژوهش حاضر، بررسی عملکرد تشکیل ترک های عمودی در راستای ضخامت پوشش

حرارتی پوشش های سد حرارتی با فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری می باشد. در این تحقیق ابتدا پودر

اکسیداسیون دما YSZ استفاده از فرآیند هم رسوبی سنتز و سپس با فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری روی

میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی C شوک حرارتی در دمای

بررسی شدند. مقایسه ی ساختاری نمونه ها نشان دادند استفاده از ترکیب پوتکتیک XRD (X) و پراش سنجی پرتو FE-SEM گسیل میدانی (

به دلیل کاهش دمای ذوب ترکیب و افزایش ذوب شوندگی تماس مناسب بین اسپلت ها را به همراه دارد. این پوشش افزایش ۱۸/۶ درصدی 40%wtAl₂O₃

YSZ معمولی نشان داد. همچنین یافته ها نشان دادند که تجزیه پیش ماده پیرولیز نشده در ساختار پوشش TBC مقاومت به اکسیداسیون را نسبت به

40%wtAl₂O₃ می شود که با افزایش زمان اکسیداسیون تعداد ترک های عمودی با فاصله ی مشخص 40%wtAl₂O₃

در ساختار پوشش نیز افزایش خواهد یافت. همچنین قابلیت مناسب ترک های عمودی ایجاد شده در پوشش

توانایی پوشش جهت آزاد سازی تنش ها در حین سیکل های حرارتی را افزایش داده و در نهایت به افزایش دوام پوشش منجر می شود.

دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۲۶

پنجاه و نه

کلیه وارثان

بررسی شدند.

۶-۲۴-۲۰۱۹

YSZ-Al₂O₃

ترک عمودی

۱۶-۲۰-۱۹۸۸

۱۱-۲۳-۲۰۱۱

Investigating the Performance of Vertical Crack Formation in Oxidation and Thermal Shock Test of Nano YSZ-40%wtAl₂O₃ Coating Applied on YSZ by Atmospheric Plasma Spraying Process

Saeid Taghiramezani^{1*}, Zia Valefi²

1- Ph.D in Faculty of Material and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

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

* s.ramezany2013@gmail.com

**Article
Information**Original Research
Paper

Doi:

Keywords:Diffusion Barrier
YSZ-Al₂O₃
Vertical Crack
High Temperature
Oxidation
Thermal Shock.**Abstract**

The purpose of this research is to investigate the performance of vertical cracks along the thickness of YSZ-40%wtAl₂O₃ coating and to improve the resistance to oxidation and thermal shock of thermal barrier coatings by creating a layer of YSZ-Al₂O₃ applied on the YSZ by atmospheric plasma spraying. In this research, YSZ-40%wtAl₂O₃ powder was synthesized using co-precipitation process and then applied on the YSZ by atmospheric plasma spraying process. High temperature oxidation test at 1100 °C and thermal shock test at 1000 °C were performed. The structural and phase characteristics of the coatings were investigated using optical microscope, field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and X-ray diffractometry (XRD). The structural comparison of the samples showed that the use of the YSZ-40%wtAl₂O₃ eutectic compound due to the decrease in the melting temperature of the compound and the increase in the melting which brings the proper contact between the splats. This coating showed 18.6% increase in oxidation resistance compared to conventional TBC. Also, the findings showed that the decomposition of the un-pyrolysed precursor in the coating structure of YSZ-40%wtAl₂O₃ leads to the creation of vertical cracks in the coating structure, which as the oxidation time increases, the number of vertical cracks with a certain distance in the coating structure will also increase. Also, the suitability of the vertical cracks created in the YSZ-40%wtAl₂O₃ coating, in terms of stress tolerance, increases the ability of the coating to release the stresses during thermal cycles and finally leads to increase in the durability of the coating.

۱- مقدمه

پرکاربردترین از جمله دیزل موتورهای و توربین‌های گازی موتور تولید برق، در گسترده به‌طور که هستند تجهیزاتی می‌گیرند. هرگونه قرار استفاده مورد هواپیما و خودرو افزایش راندمان موتورهای توربینی موجب در پیشرفت سوخت می‌مصرف کاهش افزایش کارایی و بهره‌وری و شد صرفه‌جویی در هزینه خواهد به منجر شود که در نهایت [۱-۲]. جهت افزایش توان، عمر و راندمان توربین‌های گازی اصلاحات کلی مانند بهبود در ترکیب آلیاژ، استفاده از کانال‌های خنک کاری، اصلاح طراحی آیرودینامیکی پرها و افزایش دمای ورودی توربین^۱ مورد توجه قرار گرفته‌اند. توسعه فناوری‌های ریخته‌گری جهت دار و تک کریستال، اجازه افزایش دمای کاری آلیاژ و در نتیجه افزایش دمای ورودی توربین را فراهم می‌سازد؛ اما کاربرد این مواد در دماهای کاری بالاتر منجر به کاهش و افت خواص مکانیکی مواد و طول عمر در سرویس می‌شود. نیاز به حفاظت آلیاژها از تخریب‌کننده‌های محیطی منجر به استفاده از پوشش‌های از پوشش‌های سد حرارتی استفاده محافظ شده است. و برق تولید صنایع مصرفی در توربین‌های در (TBCs^۲) به میزان ۱-۲٪ آن‌ها مصرف سوخت کاهش باعث هوافضا در صرفه‌جویی دلار میلیون ده‌ها معادل مقدار این می‌شود که^۳ که حاوی YSZ است. زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (سال ۶-۸ درصد وزنی ایتریا می‌باشد، به میزان زیادی به‌واسطه ضریب انبساط حرارتی بالا و چقرمگی شکست نسبتاً مناسب، شناخته‌ترین محلول جامدی است که به‌عنوان جزء اصلی در پوشش‌های سپر حرارتی بکار می‌رود [۳-۴]. به‌طور معمول پوشش‌های سپر حرارتی از دو لایه تشکیل شده‌اند؛ یک لایه که بر روی MCrAlY پوشش اتصال با ترکیب عمومی اعمال می‌شود YSZ زیرلایه قرار می‌گیرد و روی آن یک لایه شود که وظیفه تأمین شیب دمایی را بر عهده دارد و گرمای منتقل شده به سطوح زیرین را کاهش می‌دهد. در نتیجه‌ی یک لایه رشد یافته MCrAlY اکسیداسیون ترجیحی پوشش تشکیل می‌شود. لایه MCrAlY^۴ بر روی TGO حرارتی (اکسید محافظی است که مقاومت به اکسیداسیون را TGO

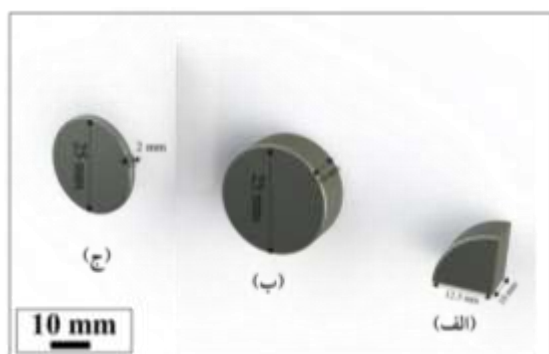
به‌واسطه جاهای خالی‌ای که در شبکه ZrO₂ تأمین می‌کند. کریستالی خود دارد قابلیت نفوذ اکسیژن را فراهم می‌کند و نمی‌تواند مقاومت به اکسیداسیون را افزایش دهد. برای رفع این مشکل از پوشش‌های سد نفوذی استفاده می‌شود به این طریق که یک لایه محافظ در برابر اکسیداسیون بین قرار می‌گیرد تا نفوذ YSZ و یا روی YSZ و MCrAlY را جبران کند [۳ و ۵]. از ZrO₂ اکسیژن کم شود و نقیصه‌ی مهم‌ترین ویژگی‌های پوشش‌های سد نفوذی تراکم بالا برای کاهش ضریب نفوذ اکسیژن، نقطه ذوب و پایداری دمایی مناسب و همچنین عدم رخداد استحاله فازی همراه با تغییر حجم زیاد می‌باشد. تحقیقات زیادی در مورد ترکیباتی مانند به‌عنوان یک لایه سد نفوذی HfO₂، SiC و La₂O₃، Al₂O₃ و YSZ و یا افزودن چنین ترکیباتی با درصد‌های مختلف با لایه انجام شده است [۶]. نتایج نشان دادند که اعمال یک آلومینا روی زیرکونیا و یا استفاده از ذرات آلومینا در ساختار در بهبود خواص پوشش‌های سپر حرارتی مؤثر است. YSZ آلومینا به‌واسطه‌ی دمای ذوب و پایداری حرارتی کافی و نیز فشردگی ساختاری مناسب برای کاهش ضریب نفوذ اکسیژن برای این منظور مناسب هستند. آلومینا می‌تواند هم درون شبکه زیرکونیا حل شود و هم به‌صورت ذرات فاز دوم در ساختار زیرکونیا حضور یابد و باعث بهبود خواص آن شود [۷]. ترکیب عمده پوشش آلومینای تشکیل شده با فرآیند α- است که این ترکیب Al₂O₃ پاشش پلاسمایی اتمسفری هیچ تغییر فازی ندارد و وجود ذرات ZrO₂ در مقایسه با باعث ایجاد تنش -ZrO₂ آلومینا به‌صورت کامپوزیتی اطراف های فشاری در ساختار می‌شود که می‌تواند از استحاله فازی زیرکونیا نیز جلوگیری کند [۸]. همچنین ذرات آلومینا در لایه سرامیکی به‌عنوان یک لایه سد نفوذی عمل کرده و در حین اکسیداسیون TGO باعث جلوگیری از رشد لایه TGO بلندمدت می‌شود. مشاهده شد که ضخامت لایه پوشش‌های کامپوزیتی حاوی ذرات آلومینا حدود ۷۵-۲۵٪ نسبت به پوشش‌های بدون آلومینا کمتر است [۹]. علاوه بر این مشخص شده است که افزودن آلومینا به‌صورت کامپوزیت ذره‌ای، به مقدار زیادی هدایت حرارتی پوشش

تشکیل ترک‌های عمودی با فاصله یکسان در پوشش‌ها، تنش‌های کششی سطح است که می‌تواند ناشی از پیرولیز پیش ماده‌ی پیرولیز نشده باشد. هدف از پژوهش حاضر بررسی مقاومت به اکسیداسیون و شوک حرارتی پوشش معمولی TBC و مقایسه آن با $YSZ-40\%wtAl_2O_3/YSZ$ است. در این پژوهش برای اولین بار از ترکیب یوتکتیک به‌عنوان یک پوشش سد نفوذی روی $YSZ-40\%wtAl_2O_3$ استفاده شد و به بررسی چگونگی تشکیل و عملکرد TBC ترک‌های عمودی در آزمون اکسیداسیون و شوک حرارتی با YSZ ایجاد شده روی $YSZ-40\%wtAl_2O_3$ پوشش نانو فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری پرداخته شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

در پژوهش حاضر جهت مطالعات ریزساختاری و بررسی‌های فازی از دیسک‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن ۴۲۰ ۱۰ به‌عنوان زیرلایه ۲۵ mm و ضخامت mm به قطر AISI استفاده شد. برای نمونه‌های مورد استفاده در آزمون اکسیداسیون و شوک حرارتی که آزمون‌هایی حساس به مورد استفاده قرار $Hastelloy-x$ زیرلایه هستند، قطعاتی از گرفتند. تصویر نمونه‌های مورد استفاده در آزمون‌های مختلف در شکل ۱ آورده شده است.



شکل (۱): تصویر نمونه‌های مورد استفاده در آزمون‌های مختلف: الف) بررسی‌های ریزساختاری، ب) بررسی‌های ضخامت سنجی و فازی و ج) آزمون اکسیداسیون و شوک حرارتی.

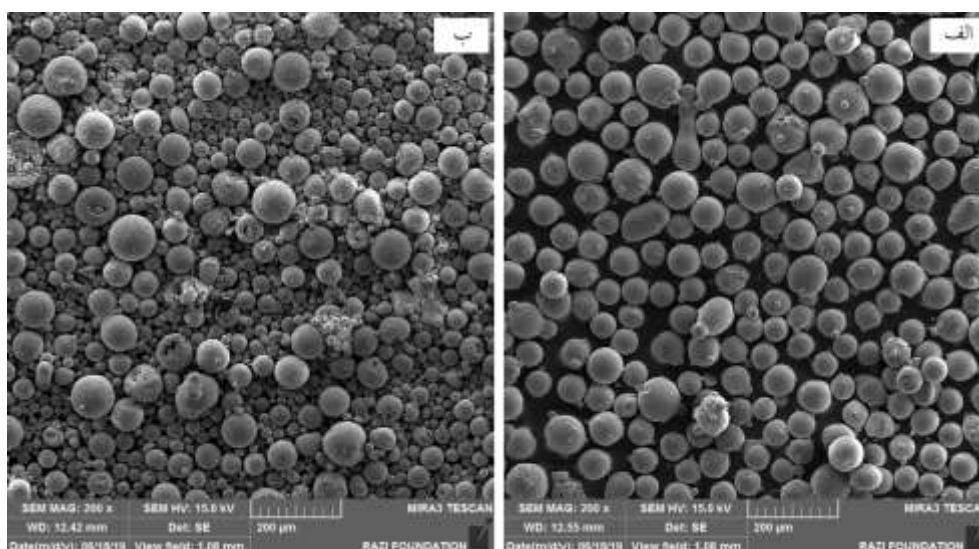
برای ایجاد پوشش اتصال $NiCrAlY$ (Amdry 962) از پودر جهت ایجاد پوشش رویی با YSZ (PAC 2008P) و پودر فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری استفاده شد. شکل ۲

را کاهش می‌دهد [۱۰]. همچنین لیانگا و همکاران^۵ YSZ [۱۱] مورفولوژی اسپلت تشکیل شده روی سطح شیشه را مورد مطالعه قرار دادند $ZrO_2-Al_2O_3$ برای ذرات کامپوزیتی و مشاهده کردند که مورفولوژی اسپلت، به شکل دیسک تا حدی منظم است که بیان‌کننده پهن شدن مناسب ذره و اتصال قوی است؛ از این رو کامپوزیت‌های زیرکونیا-آلومینا به دلیل خواص مکانیکی و حرارتی بسیار خوب، کاربردهای گسترده‌ای به‌عنوان سرامیک ساختاری یا پوشش‌های محافظتی پیدا کرده‌اند. علاوه بر این برخی گزارش‌ها نشان می‌دهند که پوشش‌های نانو ساختار زیرکونیا-آلومینا دارای سختی، چقرمگی شکست و مقاومت به سایش بالاتری هستند به Al_2O_3 [۱۲-۱۳]. مشخص شده است که افزایش مقدار تا حدود ۴۰ درصد جرمی یک ترکیب یوتکتیکی را ZrO_2 تشکیل می‌دهد که نقطه ذوب ترکیب مورد نظر کمتر از نقاط $2700^\circ C$ و آلومینای خالص ($2700^\circ C$ ذوب زیرکونیا خالص) است [۱۳]؛ لذا ذرات با این ترکیب یوتکتیک به راحتی ذوب می‌شوند و می‌توانند با ایجاد پوششی با تراکم معمولی در افزایش مقاومت به اکسیداسیون TBC بالاتر از پوشش‌ها نیز مؤثر باشند.

استفاده از پوشش‌های پاشش پلاسمایی اتمسفری^۶ برای قطعات با بیشترین میزان بارگذاری در داخل توربین نظیر پره‌ها و تیغه‌ها مستلزم مقاومت بالای لایه سرامیکی پوشش در اغلب APS برابر شوک حرارتی است. پوشش‌های به‌واسطه‌ی تنش‌های حرارتی که در حین چرخه‌های حرارتی جذب می‌کنند، پوسته می‌شوند. یکی از روش‌های کاهش میزان تنش‌های ذخیره‌شده، پوشش‌های متخلخل است که در آن‌ها ترک‌های میکرونی و حفرات، بخشی از تنش‌های موجود را جذب می‌کنند [۱۴]. روش دیگر برای کاهش میزان اثرات مربوط به تنش‌ها، ایجاد ترک‌های عمودی^۷ با حداقل طولی معادل با نصف ضخامت پوشش است [۱۴-۱۵]؛ زی و همکاران^۸ [۱۶] پژوهش‌هایی را در زمینه‌ی نحوه‌ی تشکیل ترک‌های عمودی در پوشش‌های حاصل از فرآیند پاشش پلاسمایی انجام دادند و به بررسی پارامترهای مؤثر در این زمینه پرداختند. نتایج نشان دادند که نیروی محرکه‌ی

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودرهای مورد

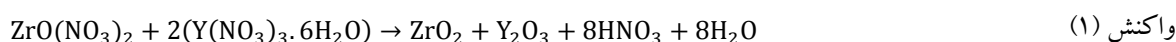
استفاده را نشان می‌دهد.



(ب) پودر (PAC، ب) پودر (Amdry 962) NiCrAlY شکل (۲): تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مورفولوژی پودرهای مورد استفاده، الف) پودر (2008P) ZrO₂-8% Y₂O₃.

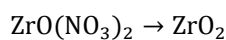
در پژوهش حاضر از اکسی نیترات زیر کونیم و نیترات ایتريم با فرمول‌های شیمیایی مشخص (Sigma-Aldrich) از شرکت شده در واکنش (۱) به‌عنوان مواد اولیه تشکیل محلول پیش- استفاده شد. مقادیر نسبی این دو نمک به‌گونه‌ای YSZ ماده

در نظر گرفته شده که بعد از پوشش دهی، ترکیب نهایی به دست آید. برای این منظور واکنش زیر به‌عنوان 8% YSZ مبنای محاسبات در نظر گرفته شد:

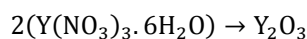


و ۸ گرم ZrO₂، ۹۲ گرم ZrO₂-8wt% Y₂O₃ در ۱۰۰ گرم موجود است. لذا جهت تعیین مقدار لازم از اکسی Y₂O₃ نیترات زیر کونیم و نیترات ایتريم می‌توان به‌صورت زیر عمل برابر ۲۳۱/۲ گرم، وزن ZrO(NO₃)₂ نمود (وزن مولکولی

برابر ۳۸۲/۹، وزن مولکولی Y(NO₃)₃·6H₂O مولکولی ZrO₂ برابر ۲۲۵/۸ Y₂O₃ برابر ۱۲۳/۲ گرم و وزن مولکولی ZrO₂ برابر ۱۲۳/۲ گرم است):



$$g \quad 172/6 X = \begin{matrix} 231/2 & 123/2 \\ & 92 & X \end{matrix}$$



$$g \quad 27/1 X = \begin{matrix} 765/8 & 225/8 \\ & 8 & X \end{matrix}$$

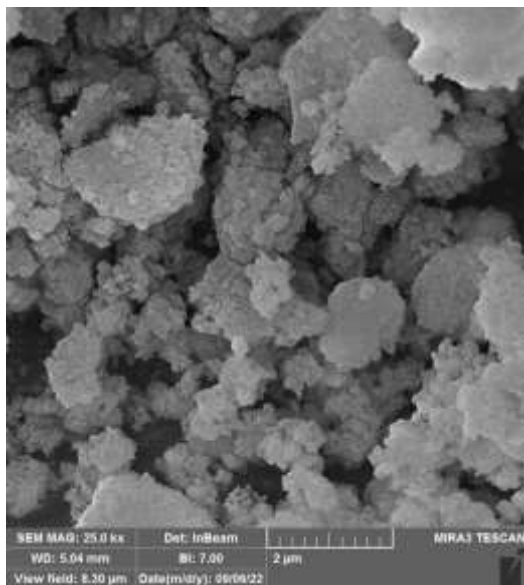
$$g \quad 27/1 \cdot 2(\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \longrightarrow g \quad 54/2 \text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} =$$

$$\left. \begin{matrix} \% \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 = [172/6 / (172/6 + 54/2)] \times 100 = \%76/1 \\ \% \text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = [172/6 / (172/6 + 54/2)] \times 100 = \%76/1 \end{matrix} \right\} \longrightarrow \text{ZrO}_2 - 8\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$$

۵۰۰ آب ریخته شدند و درحالی که توسط یک همزن cm³ در مغناطیسی به هم زده می‌شدند تا دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد

مقدار YSZ جهت ساخت محلول اشباع برای سنتز ۱۰۰ گرم Y(NO₃)₃·6H₂O و ۵۴/۲ گرم ZrO(NO₃)₂ ۱۷۲/۶ گرم

دلایل و طرق مختلف از دست خواهد رفت که بخش عمده آن مربوط به آگلومره‌هایی خواهد بود که بر اثر سخت شدن بیش از حد، قابلیت آسیاکاری دستی را نخواهند داشت. شکل ۳ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از پودر تهیه شده را نشان می‌دهد. $YSZ-40\%wtAl_2O_3$



شکل (۳): تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مورفولوژی پودر تهیه شده در پژوهش $YSZ-40\%wtAl_2O_3$

گرم شدند. در ابتدا نمک‌ها در آب حل می‌شوند و یک محلول بی‌رنگ به دست می‌آید. سپس محلول به حالت فوق اشباع رسیده و به تدریج نمک‌ها رسوب می‌کنند. با در نظر گرفتن کاهش حجم محلول، مشخص گردید برای سنتز ۱۰۰ محلول اشباع باید حاوی مقدار $172/6$ گرم $8YSZ$ گرم 460 آب cm^3 و $54/2$ گرم $ZrO(NO_3)_2$ ، $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ باشد. همچنین برای ساخت محلول پیش ماده ترکیب Al_2O_3 از شرکت Sigma-Aldrich از نمک نیترات آلومینیوم (استفاده شد. از حل کردن مقدار 520 گرم نیترات $Al(NO_3)_3$ (۳۰۰ آب مقطر محلول اشباع پیش ماده برای cm^3 آلومینیم در به دست می‌آید. Al_2O_3 تولید

لازم است $YSZ-Al_2O_3$ برای ایجاد ترکیب‌های کامپوزیتی مشخص گردد حجم مشخصی از هر یک از محلول‌های $8YSZ$ پیش ماده و Al_2O_3 چند گرم ترکیب مورد نظر را 100 از محلول‌های cm^3 ایجاد می‌کند. برای این منظور، به مدت 550 ساعت 5 پیش ماده در درجه حرارت

حرارت داده شد و جرم حاصل بعد از عمل پیرولیز توزین، ایجاد $YSZ 100$ محلول پیش ماده cm^3 شد. مشخص گردید 100 محلول cm^3 و $ZrO_2 + 8wt\% Y_2O_3$ ترکیب g می‌کند. $Al_2O_3 13/01$ ترکیب g ، ایجاد Al_2O_3 پیش ماده مقادیر نسبی این سه نمک به گونه‌ای در نظر گرفته می‌شود به دست آید. آماده $YSZ-40\%wtAl_2O_3$ که ترکیب نهایی سازی پودر به این صورت بود که ترکیب مورد نظر ابتدا بر 350 خشک شدند. نکته $^{\circ}C$ روی گرم کننده‌ای با دمای حدود بسیار مهم، سمی بودن بخارات متصاعد شده هنگام حرارت دهی است، لذا بایستی این عمل زیر هود انجام شود. در ادامه، جرم حاصل از $YSZ-40\%wtAl_2O_3$ جهت تولید پودر 1100 به مدت 10 ساعت عملیات $^{\circ}C$ مرحله قبل در دمای حرارتی شد. بعد از عملیات حرارتی کلوخه‌هایی از ترکیب مورد نظر حاصل می‌شود که بایستی به دانه‌بندی مناسب برای پاشش تبدیل شوند. برای این منظور از الک مش 325 استفاده شد که ذراتی با اندازه کوچک‌تر از 45 میکرون که برای فرآیند پاشش مناسب است، ایجاد می‌کند. شواهد تجربی نشان می‌دهند که تقریباً 30% پودر اولیه در طول فرایند، به

۲-۲- آماده‌سازی سطح نمونه‌ها

به منظور حذف آلودگی‌های سطحی احتمالی و افزایش زبری سطح جهت بهبود اتصال به زیرلایه، نمونه‌ها پیش از انجام فرآیند پاشش تحت عملیات ذره‌پاشی^۹ قرار گرفتند. عملیات $4/5$ bar ذره‌پاشی با ذرات آلومینای با مش 36 ، تحت فشار 20 انجام گرفت؛ با توجه به آنکه ناهم‌واری‌ها cm از فاصله جهت دار هستند؛ زاویه پاشش با زاویه ذره‌پاشی یکسان و برابر با 90 درجه (عمود بر سطح نمونه) در نظر گرفته شد.

۲-۳- پاشش پلاسمایی اتمسفری

جهت اعمال لایه‌های پوشش از فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری استفاده شد. سیستم پاشش شامل کنترل کننده دقیق پارامترهای پاشش، خنک‌کننده‌های سطح نمونه‌ها حین پاشش، واحد کنترل سرعت دورانی نگه‌دارنده و سرعت حرکت خطی عمودی تفنگ و مکانیزم تغذیه پودر شامل دو منبع تغذیه پودر جداگانه بود. پارامترهای پاشش مورد استفاده

در لایه‌نشانی پوشش لایه‌های مختلف پوشش با فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری در جدول ۱ فهرست شده است.

پاشش پلاسمایی اتمسفری. جدول (۱): پارامترهای پاشش مورد استفاده در لایه‌نشانی پوشش لایه‌های مختلف پوشش با فرآیند

ترکیب پوشش	A جریان ()	l/min آرگون ()	l/min ایدروژن ()	l/min گاز حامل پودر ()	min/پورج تزریق پودر ()	mm فاصله پاشش ()
NiCrAlY	۴۵۰	۴۵	۱۲	۲/۳	۴۰	۱۲
YSZ	۴۵۰	۳۵	۱۲	۳	۳۵	۸۰
YSZ-40%wtAl ₂ O ₃	۴۵۰	۴۵	۸	۳/۵	۳۰	۱۰

۲-۴-۴- آماده‌سازی سراموگرافی

پس از انجام هر دسته از پوشش‌دهی نمونه‌ها، جهت مطالعات و بررسی‌های ریزساختاری، آماده‌سازی سراموگرافی انجام شد. آماده‌سازی سراموگرافی شامل پولیش کردن مقطع است. از آنجایی که در نتیجه‌ی فشار ناشی از آماده‌سازی ممکن است پوشش از نمونه جدا شود. لذا برای حفاظت پوشش و آماده‌سازی بهتر، نمونه‌ها در رزین اپوکسی مانت سرد و سطح آن‌ها توسط سیستم پولیش اتوماتیک صاف شد. لازم به ذکر است به منظور جلوگیری از کندگی‌ها و خراش‌های عمیق در مقطع پوشش، عملیات سنباده‌زنی از سنباده با درجه ۱۰۰۰ شروع و تا ۴۰۰۰ ادامه پیدا کرد.

۲-۵- آنالیز ساختاری و فازی

پس از پولیش زدن نمونه‌ها، بررسی ریزساختاری نمونه‌ها در Union 8799 مدل Unimet ابتدا توسط میکروسکوپ نوری انجام شد. همچنین جهت مطالعات ریزساختاری به منظور مطالعه دقیق‌تر سطح و مقطع پوشش از میکروسکوپ (مدل FE-SEM الکترونی روبشی گسیل میدانی) EDS مجهز به آنالیزگر عنصری MIRA3TESCAN-XMU استفاده شد؛ به همین منظور پیش از قرار دادن نمونه‌ها زیر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح آن‌ها با پوشش نانومتری طلا لایه‌نشانی شد. همچنین جهت آنالیز فازی پودر (XRD) سنتز شده و پوشش‌ها از آنالیز پراش سنجی پرتو ساخت شرکت PW1800 مدل XRD با استفاده از دستگاه با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم انجام CuK α با تابش Philips Xpert، از نرم‌افزار XRD شد. برای تحلیل نتایج آزمون استفاده شد. HighScore Plus.

۲-۶- آزمون مقاومت در برابر اکسیداسیون

یکی از روش‌های مرسوم و متداول برای بررسی مقاومت قطعات در برابر اکسیداسیون اندازه‌گیری میزان افزایش وزن به صورت تابعی از زمان است. این روش به طور خاص برای بررسی مقاومت در برابر اکسیداسیون نمونه‌هایی که به روش پک سمیناسیون که اغلب جهت ایجاد پوشش‌های نفوذی استفاده می‌شود، مناسب می‌باشد، چراکه در این حالت تمامی وجوه نمونه‌ی موردنظر پوشش‌دهی شده‌اند؛ اما برای نمونه‌هایی که در آن‌ها یکی از وجوه پوشش دارد میزان خطای این روش قابل توجه خواهد بود. در پژوهش حاضر به منظور بررسی مقاومت پوشش در برابر اکسیداسیون، نمونه‌های سوپر آلیاژی مورد استفاده برای مدت‌زمان‌های متفاوت ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ساعت در درون کوره‌ی اتمسفری با دمای ۱۱۰۰ °C قرار داده شدند. در ادامه و پس از آماده‌سازی C با استفاده از TGO مقطع نمونه‌ها، اندازه‌گیری ضخامت لایه TGO میکروسکوپ نوری صورت پذیرفت و ضخامت لایه تشکیل شده بین لایه سرامیکی و فلزی به عنوان معیاری از مقاومت پوشش‌ها در برابر اکسیداسیون در نظر گرفته شد.

۲-۷- آزمون مقاومت در برابر شوک حرارتی

برای بررسی مقاومت پوشش‌ها در برابر شوک‌های حرارتی، نمونه‌های دیسکی شکل پوشش‌دهی شده برای مدت‌زمان ۵ °C قرار گرفته و در کوره‌ی اتمسفری با دمای سپس با فروربردن در آب تا دمای محیط سرد شدند. وضعیت پوشش‌ها پس از تعداد مشخصی از سیکل‌های حرارتی به صورت ماکروسکوپی و میکروسکوپی مورد ارزیابی قرار گرفتند.

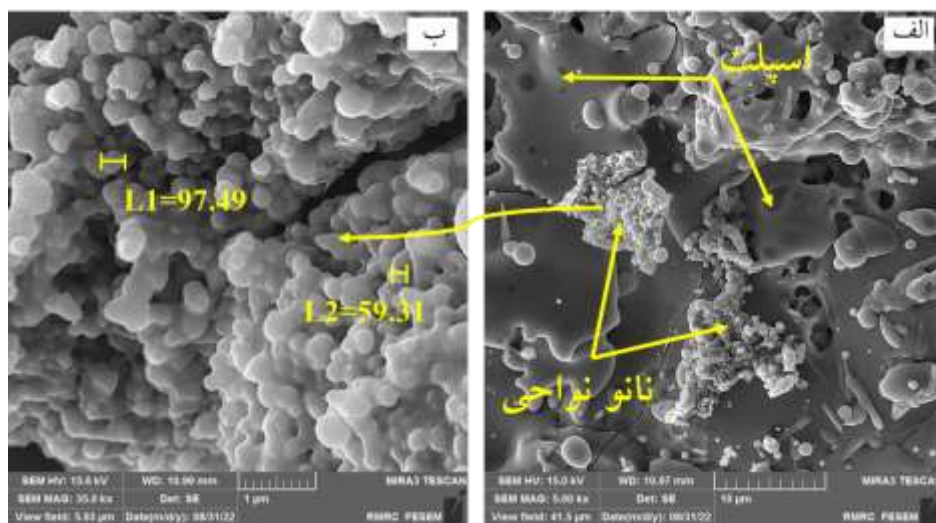
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی‌های ریزساختاری

شکل ۴-الف و ب تصاویر میکروسکوپی الکترونی ثانویه مربوط به آخرین لایه منجمد شده از پوشش را در APS حاصل از فرآیند $YSZ-40\%wtAl_2O_3$ بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. جهت دستیابی به پوشش نانو ساختار، مقدار هیدروژن در پارامتر پوشش دهی از ۱۲ به ۸ لیتر بر دقیقه $YSZ-40\%wtAl_2O_3$ در جهت کاهش میزان آنتالپی پلاسما کاهش یافت و میزان آرگون از ۳۵ به ۴۵ لیتر بر دقیقه در جهت افزایش سرعت جت پلاسما، افزایش یافت. در چنین شرایطی با کاهش میزان آنتالپی پلاسما و افزایش سرعت جت پلاسما و کاهش زمان ماندگاری ذرات در جت با دمای بالا، انتقال حرارت از جت پلاسما به ذرات تزریق شده کمتر شد؛ از این رو شرایط برای ایجاد پوشش نانو ساختار در جت پلاسما مناسب‌تر خواهد بود.

همان‌طور که از نمای عمومی پوشش (شکل ۴) مشاهده می‌شود، ریزساختار پوشش حاصل را می‌توان حاوی دو مشخصه متمایز در نظر گرفت. مشخصه اول مربوط به ذرات پهن شده و یا به اصطلاح اسپلت‌هایی است که در پوشش ایجاد می‌شوند؛ مشخصه دوم که نانو ساختار بودن پوشش حاصل را به آن نسبت می‌دهند، ناشی از ذراتی است که قادر به جذب حرارت کافی در جت پلاسما نبوده و لذا در حالت ذوب نشده و یا به صورت جزئی ذوب شده به

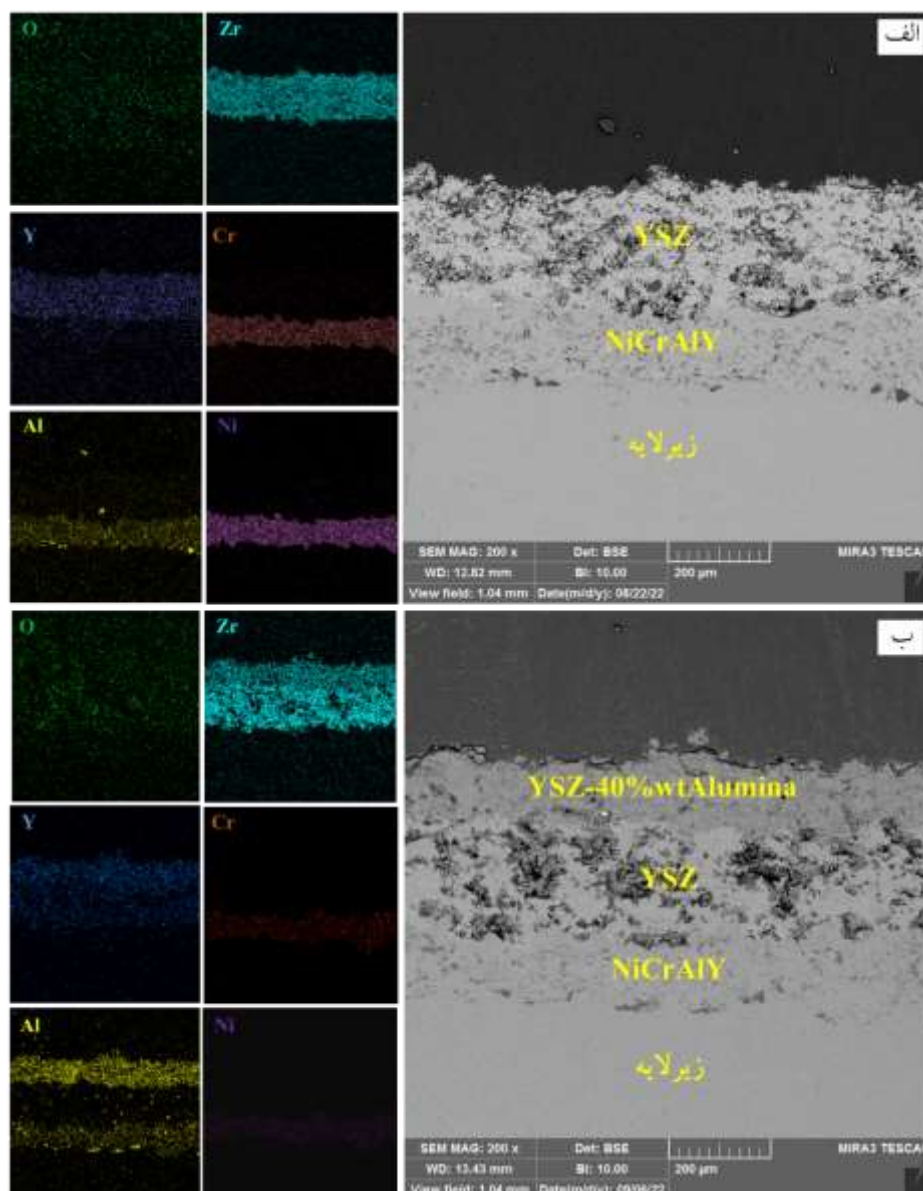
زیرلایه می‌رسند. در این حالت، عدم رخداد ذوب سبب می‌شود که خصوصیات نانو ساختاری پودرهای اولیه در ذرات ذوب نشده حفظ گردد. نواحی دربردارنده مشخصه دوم در پوشش‌های ایجاد شده تحت عنوان نانونواحی^۱ شناخته می‌شوند. این مشخصه‌های ساختاری در پژوهش‌های بسیاری مشاهده شده‌اند. همچنین به جهت اینکه این پوشش‌ها، متشکل از مخلوطی از نانونواحی و ذرات کاملاً ذوب شده هستند، برخی از محققان از آن تحت عنوان ساختار دونمایه^{۱۱} یاد می‌کنند [۱۷-۱۹]. مواد نانو ساختار به واسطه‌ی خصوصیات منحصر به فرد و جدیدی که ایجاد کرده‌اند، به عنوان مرز علم مواد در عصر حاضر شناخته می‌شوند و بهبود قابل ملاحظه‌ای را در خواص مهندسی به دلیل کاهش در ابعاد دانه نسبت به پوشش‌های معمولی ارائه می‌دهند. از جمله‌ی این خواص می‌توان به نسبت سطح به حجم و دانسیته‌ی بالای فصل مشترک‌ها در مواد نانو ساختار نسبت به مواد درشت‌تر (برای مثال میکرو ابعاد) اشاره کرد. به علت کسر حجمی زیاد فصل مشترک‌های داخلی، پوشش‌های نانو ساختار می‌توانند خواص بهتری نسبت به پوشش‌های متعارف از خود نشان دهند. در پوشش‌های پاشش حرارتی متعارف، ترک‌های ایجاد شده به واسطه‌ی اتصال ضعیف اسپلت‌ها تمایل دارند که در راستای فصل مشترک اسپلت‌ها رشد کنند؛ ولی برای پوشش‌های نانو ساختار معمولاً اسپلت‌ها دارای چسبندگی مناسب‌تری هستند؛ بنابراین رشد ترک در این شرایط محدودتر است [۲۰].



، ب) APS حاصل از فرآیند $YSZ-40\% wtAl_2O_3$ شکل (۴): تصاویر میکروسکوپی الکترونی ثانویه الف) مربوط به آخرین لایه منجمد شده از پوشش تصویر الف در بزرگنمایی بالاتر.

این جزایر سیاه‌رنگ ذرات آلومینای باقی‌مانده از عملیات ذره‌پاشی هستند که جهت افزایش زبری سطح قبل از پوشش‌دهی و در فرایند آماده‌سازی زیرلایه در فصل مشترک به صورت ذرات باقی‌مانده وجود دارند. پراکندگی ذرات در نقشه‌ی توزیع عناصر در شکل ۵-ب در بیرونی‌ترین لایه نشان می‌دهد که توزیع عناصر پوشش به صورت مطلوب و یکنواخت انجام شده است. این موضوع اهمیت نحوه‌ی ترکیب کردن مواد اولیه و مزیت تولید پودر کامپوزیتی از روش هم‌رسوبی را نشان می‌دهد. در واقع توانایی اختلاط مولکولی محلول‌ها باعث می‌شود فرموله کردن ترکیبات چندجزیی بسیار ساده و با یکنواختی شیمیایی بالا صورت پذیرد درحالی‌که مهندسی کردن خواص شیمیایی و فیزیکی ترکیب پوشش‌های کامپوزیتی با اختلاط پودرها در حالت جامد با یکنواختی بالا میسر نخواهد بود [۲۱].

$YSZ-$ بعد از دستیابی به مشخصه‌های نانو ساختار، پوشش تا ضخامت مورد نظر لایه‌نشانی شد. شکل ۵ تصاویر Al_2O_3 میکروسکوپی الکترونی برگشتی از سطح مقطع پوشش $YSZ-$ سپر حرارتی معمولی و کامپوزیت لایه‌ای $40\% wtAl_2O_3/YSZ$ در پوشش کامپوزیت $YSZ-40\% wtAl_2O_3/YSZ$ و پوشش اتصال $YSZ-40\% wtAl_2O_3$ بین YSZ لایه‌ای، قرار دارد. همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است، ناهمواری‌هایی در سطح این پوشش‌ها نیز وجود دارد. این مورفولوژی ناهمواری‌ها ناشی از سطح ذره‌پاشی شده است. سطح یک بستر ذره‌پاشی شده در سراسر آن متفاوت است و ناهمواری‌های موجود در سطح بستر زیرلایه با اعمال پوشش به لایه‌های بالاتر انتقال پیدا کرده است. این ناهمواری‌ها در ایجاد قفل مکانیکی و بهبود چسبندگی لایه‌های پوشش حائز اهمیت است. همچنین در فصل مشترک پوشش اتصال و زیرلایه نواحی سیاه‌رنگی قابل مشاهده است که می‌توان گفت

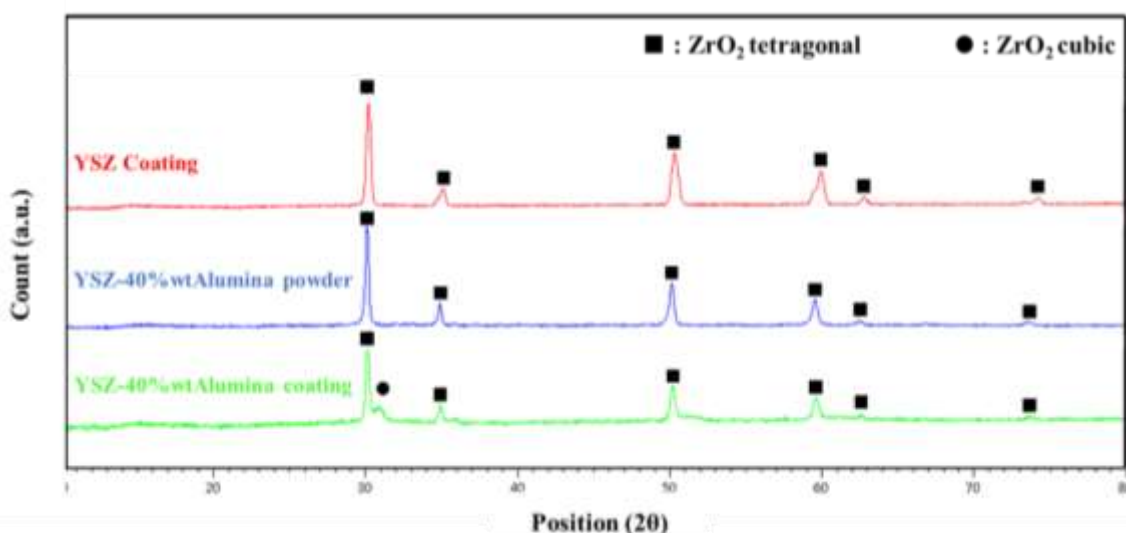


شکل (۵): تصاویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی به همراه نقشه توزیع عناصر لایه‌های مختلف پوشش، الف) از سطح مقطع پوشش سپر حرارتی معمولی، ب) کامپوزیت لایه‌ای $YSZ-40\%wtAl_2O_3/YSZ$.

حاصل از ۳-۲- آنالیز فازی پودر و پوشش‌های فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری

به منظور بررسی و مقایسه فازهای تشکیل شده، الگوی پراش و YSZ و دو پوشش $YSZ-40wt\%Al_2O_3$ پودر X پرتو در شکل ۶ آورده شده است. بررسی $YSZ-40wt\%Al_2O_3$

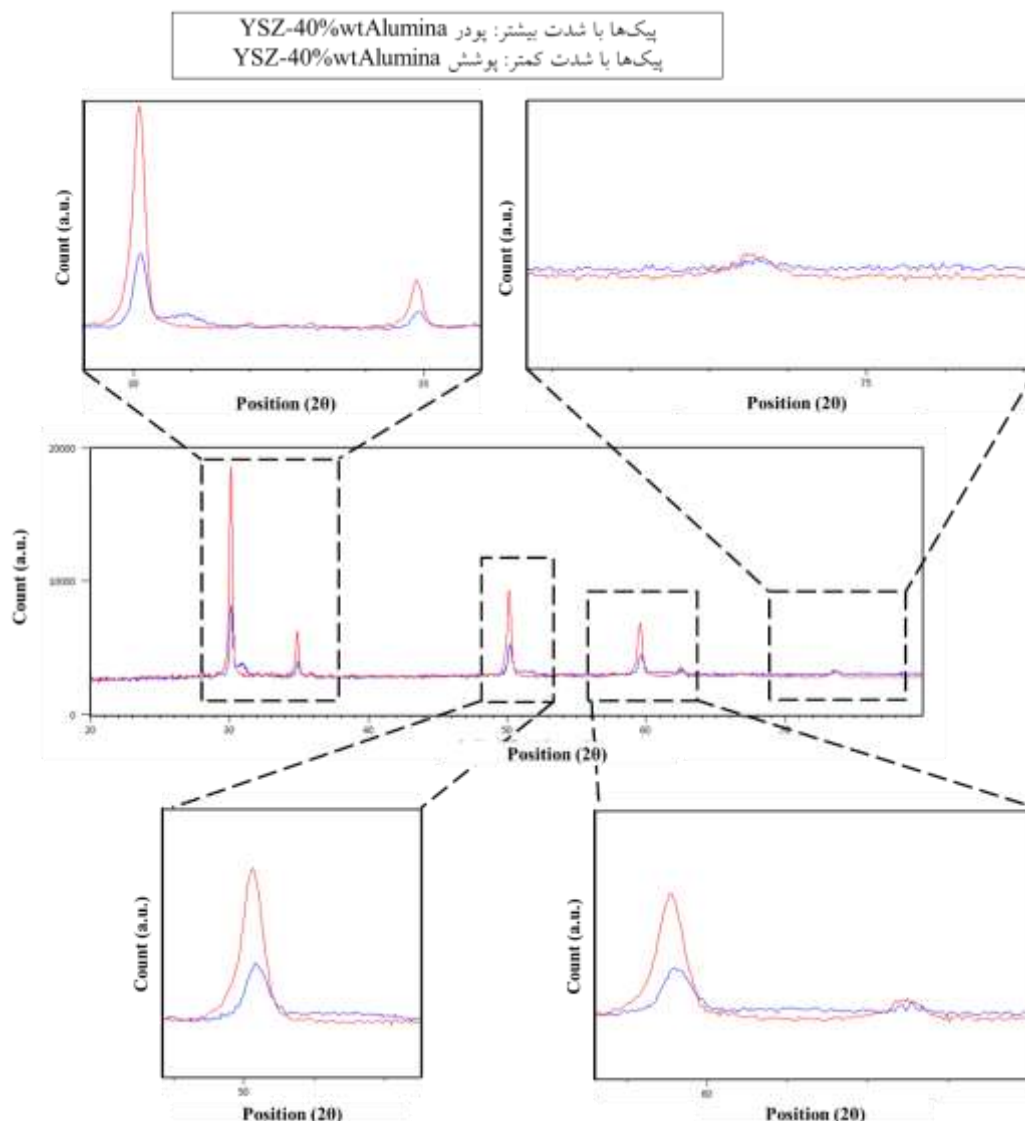
به دست آمده در شکل ۶ نشان می‌دهد الگوهای پراش پرتو ZrO_2 دهد که در هر سه الگو پیک‌های اصلی مربوط به فاز عمده YSZ تترائگونال است. این موضوع نشان می‌دهد که کامپوزیت است. همچنین تشخیص پیک‌های تشکیل دهنده به دلیل تشکیل محلول جامد Al_2O_3 و Y_2O_3 مجزا مربوط به امکان پذیر نیست. ZrO_2 در ساختار Al_2O_3 و Y_2O_3



YSZ-40wt%Al₂O₃ (حاصل از فرآیند هم‌رسوبی) و پوشش YSZ-40wt%Al₂O₃، پودر اولیه YSZ مربوط به پوشش XRD شکل (۶): الگوی APS-حاصل از فرآیند.

شدت پیک مربوط به خانواده صفحات موردنظر کاهش و پهنای پیک افزایش می‌یابد [۲۲]؛ ولی در مورد پودر و که هر دو نانو هستند، به نظر می‌رسد YSZ-Al₂O₃ پوشش (قبل از کریستالی شدن YSZ-Al₂O₃ انجماد سریع نانو ذرات برخی ذرات) و تشکیل فاز آمورف باعث کاهش شدت پیک‌ها در مقایسه با آنالیز پودر موردنظر در زوایای مشابه شده است. با توجه به اینکه در فازهای شیشه‌ای یا آمورف فاصله صفحات کریستالی تعریف نمی‌شود، مطابق با قانون برآگ نمی‌تواند پراشی از این فازها صورت بگیرد؛ از این رو شدت پیک برای ترکیباتی که حاوی فاز آمورف هستند، کاهش می‌یابد. دلیل دیگری که می‌تواند باعث شود شدت پیک‌های حاصل از پوشش نسبت به پودر با ترکیب یکسان، کمتر باشد، فراوانی پراش است. در واقع پوشش از تجمع پوشش-XRD اسپلت‌ها روی هم شکل می‌گیرد و در آنالیز تا عمق مشخصی از ضخامت پوشش نفوذ می‌کند X، پرتو و تداخل سازنده پراش این لایه‌ها ثبت می‌شود؛ درحالی‌که پودر، جهت‌گیری تصادفی صفحات XRD در آنالیز کریستالی و در نتیجه فراوانی پراش بیشتر از پوشش است که منجر به افزایش شدت پیک‌های الگوی حاصل از پودرها نسبت به پیک‌های متناظر از پوشش خواهد شد.

در موجود و یا درصد بلورینگی فازهای حجمی کسر تغییر می‌-ایجاد پیک‌ها شدت در را تغییراتی ریزساختار پوشش می‌-ها، پیک نسبی به شدت توجه نماید؛ به عبارت دیگر، با یک در را فازها و یا درصد بلورینگی نسبی مقدار توان در شکل مشخص کرد [۲۲]. در تصاویر ضمیمه شده ترکیب موجود در $2\theta = 36 - 29$ ، $2\theta = 49 - 52$ ، $2\theta = 52$ ، الگوی $2\theta = 64 - 59$ و $2\theta = 77 - 71$ آورده شده است. مقایسه‌ی الگوهای پراش در شکل ۷ نشان می‌دهد که در تمامی زوایای YSZ-40wt%Al₂O₃ مشخص شده، شدت پیک‌های حاصل از پوشش کمتر از پودر APS با فرآیند YSZ-40wt%Al₂O₃ است. کاهش شدت پیک‌ها در پوشش YSZ-40wt%Al₂O₃ دلالت بر تشکیل بخشی از ساختار به YSZ-40wt%Al₂O₃ شکل آمورف و کاهش درصد بلورینگی پوشش در مقایسه با پودر اولیه دارد. در واقع علاوه بر خط‌های دستگاهی، آنچه باعث پهن شدن پیک X که در آنالیز فازی با پراش پرتو می‌شود، اندازه دانه و تنش‌های غیر همگن در ساختار یک ماده می‌باشد. با ریزدانه‌گی یا ایجاد ساختار نانو در پوشش‌ها، نظم کریستالی کم دامنه شده و در این صورت با کاهش تعداد صفحات هم‌خانواده، پراش‌هایی که در نتیجه‌ی آن تداخل سازنده اتفاق می‌افتند، کمتر خواهد شد. در چنین شرایطی



: تصاویر ضمیمه شده مربوط به زوایای $2\theta = 29^\circ - 36^\circ$ ، $49^\circ - 52^\circ$ ، $64^\circ - 72^\circ$ مربوط به پودر و پوشش XRD شکل (۷): الگوی

$2\theta = 59^\circ$ و $2\theta = 71^\circ - 77^\circ$ است.

۳-۳- نتایج اندازه‌گیری مقاومت پوشش‌ها در برابر

اکسیداسیون دمای بالا

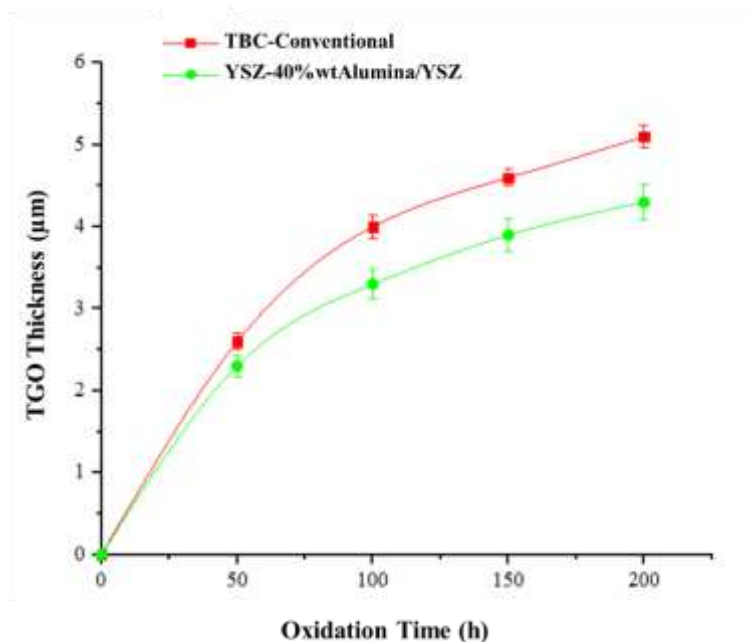
تشکیل شده روی پوشش TGO شکل ۸ تغییر ضخامت لایه اتصال برحسب زمان اکسیداسیون را برای پوشش سپر با $YSZ-40wtAl_2O_3/YSZ$ حرارتی معمولی و پوشش را نشان می‌دهد. هر نقطه اندازه‌گیری شده روی APS فرآیند TGO منحنی نماینده میانگین ۲۰ اندازه‌گیری ضخامت لایه است. می‌توان مشاهده کرد که با افزایش زمان اکسیداسیون، افزایش می‌یابد؛ ولی نرخ رشد لایه TGO ضخامت لایه در زمان‌های طولانی‌تر اکسیداسیون کاهش پیدا می‌کند. در حقیقت در زمان‌های پایین سرعت اکسیداسیون

اثر زمینه در الگوی پراش نیز نشان‌دهنده وجود فاز آمورف در رسوب پیش‌ماده است. با دقت بیشتر در الگوهای پراش و بررسی طیف زمینه در تصاویر ضمیمه شده مشاهده می‌شود که در کل الگوی پراش، در تمامی زوایا، شدت طیف زمینه‌ی مربوط به پوشش، مساوی و یا بیشتر از ماده پودری می‌باشد که این موضوع را هم می‌توان تأییدی بر کاهش اعمال $YSZ-40wtAl_2O_3$ میزان کریستالی شدن پوشش دانست. APS شده با فرآیند

و از طریق مولکول‌ها. نفوذ یونی از طریق مکان‌های خالی در شبکه و نفوذ مولکولی از طریق مرزخانه یا سایر عیوب در ساختار پوشش انجام می‌شود [۲۳-۲۴]. تحت شرایط کاری در توربین گازی، انتقال اکسیژن از پوشش رویی TBC یک توسط نفوذ گاز بر نفوذ یونی غلبه می‌کند [۲۵]. در پوشش با توجه به اینکه در ترکیب $YSZ-40\%wtAl_2O_3/YSZ$ نقطه‌ی ذوب کاهش می‌یابد، پوشش حاصل از مقدار اسپلت‌هایی بیشتر و با درجه‌ی پهن‌شدگی بالاتری شکل می‌گیرد که باعث می‌شود فشردگی ساختار و تماس مناسب بین اسپلت‌های تشکیل شده افزایش یابد. این امر باعث کاهش نفوذ مولکول‌های اکسیژن نیز عمل می‌تواند و در جهت کاهش ضخامت لایه کند.

زیاد است و با گذشت زمان سرعت اکسیداسیون کمتر می‌شود که این موضوع نشان‌دهنده این است که تشکیل لایه نقش حفاظتی دارد. در ابتدای اکسیداسیون نفوذ TGO در فصل مشترک Al و نفوذ به طرف خارج O_2 به طرف داخل به سادگی انجام می‌شود. بعد از تشکیل پوشش اتصال و TGO نرخ نفوذ این عوامل و در نتیجه تشکیل TGO لایه کاهش می‌یابد.

از شکل ۸ می‌توان مشاهده کرد که مقاومت پوشش ایجاد شده در برابر اکسیداسیون بیشتر $YSZ-40\%wtAl_2O_3/YSZ$ از پوشش سد حرارتی معمولی است. همان‌طور که اشاره شد، از پوشش O_2 ، نفوذ TGO یک عامل تعیین‌کننده رشد لایه رویی است؛ به طوری که برای ادامه‌ی اکسیداسیون، لازم است و پوشش سرامیکی نفوذ $NiCrAlY$ به فصل مشترک O_2 که کند. این نفوذ می‌تواند به دو روش انجام شود: از طریق یون‌ها



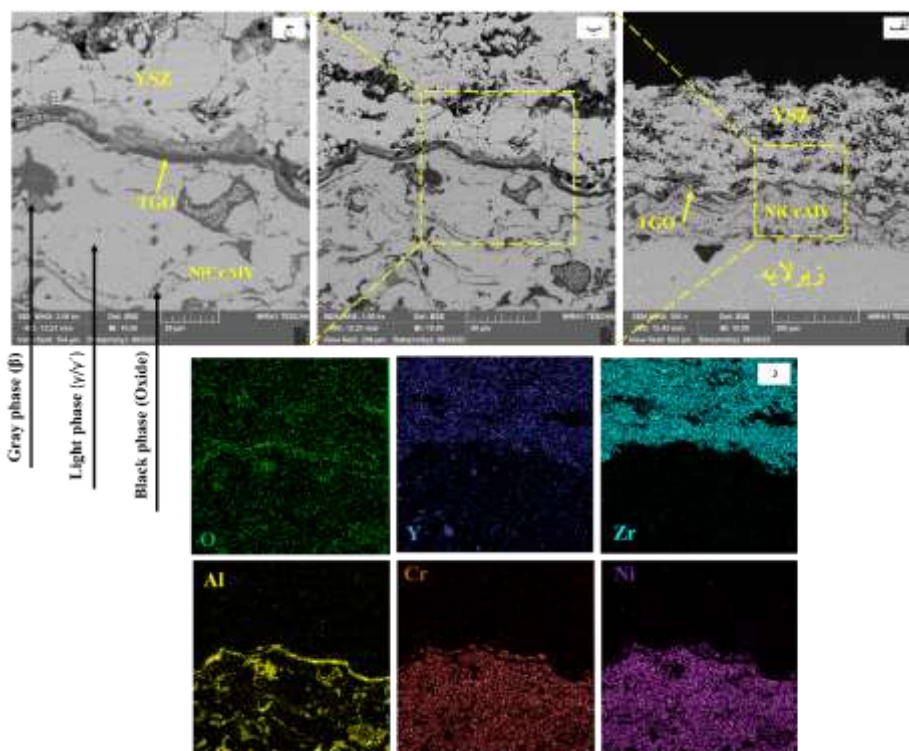
برحسب زمان برای نمونه‌های پوشش‌دهی شده TGO شکل (۸): منحنی تغییرات ضخامت لایه

، γ محلول جامدی از زمینه آلیاژ (پایه نیکل) است و فاز یک فاز آلومینایدی غنی $NiAl$ می‌باشد. فاز بین فلزی Ni_3Al از آلومینیم است که به عنوان عامل مقاومت به اکسیداسیون در پوشش محسوب می‌شود. آلومینیم به دلیل تشکیل لایه جزء عناصر محافظ در پوشش TGO اکسیدی محافظ محسوب می‌شود و نیکل زمینه پوشش را تشکیل می‌دهد.

شکل ۹ تصاویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی از مقطع معمولی به همراه نقشه توزیع عناصر TBC نمونه‌های پوشش APS 1100° با فرآیند C پوشش بعد از ۲۰۰ ساعت در دمای را نشان می‌دهد. با توجه به مطالعات انجام شده توسط دیگر محققان، رنگ‌های روشن، خاکستری و تیره به ترتیب نشان- γ و فاز اکسیدی هستند. فاز β $NiAl$ ، γ/γ' دهنده فازهای

به- است [۲۶-۲۷]. β -NiAl نشان‌دهنده تخلیه پوشش از فاز طور طبیعی تشکیل و رشد لایه اکسیدی بر روی سطح پوشش Al اتصال با مصرف بخشی از عناصر این پوشش همراه است؛ در حین سرویس‌دهی جهت حفاظت و تشکیل اکسید محافظ از پوشش به فصل مشترک لایه سرامیکی و پوشش اتصال نفوذ می‌کنند؛ بنابراین زمان‌های طولانی قرار گرفتن در را نتیجه می‌دهد. TGO به طرف Al دماهای بالا تخلیه

لازم به ذکر است که در پوشش اتصال، آلومینیم موردنیاز جهت تشکیل قشرهای محافظ آلومینایی به میزان بسیار زیادی توسط فاز مونوآلومینایدی در طول عمر مفید این پوشش‌ها NiAl تأمین می‌گردد. در واقع در این پوشش‌ها فاز بین فلزی به‌عنوان یک ذخیره آلومینیم برای تشکیل لایه اکسیدی محافظ آلومینا عمل می‌کند و تخلیه آلومینیم در پوشش



با پوشش سپر حرارتی معمولی در بزرگنمایی‌های مختلف بعد از ۲۰۰ ساعت (شکل ۹): الف، ب و ج) تصاویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی از نمونه (۱۱۰۰ و د) نقشه توزیع عناصر از تصویر (ب). C. اکسیداسیون در دمای

شرایطی به دلیل کاهش آلومینیم موجود در پوشش مذکور (که α -Al₂O₃ امکان تشکیل لایه اکسید محافظ آلومینیم) نقش محدود کردن تخریب‌های ناشی از اکسیداسیون در دمای بالا را دارد، کم می‌شود. با این توضیح و با توجه به مطالعات صورت گرفته [۲۰]، در اکثر سیستم‌های سپر حرارتی مشکل از لایه‌ی اتصال حاوی آلومینیم، ضمن قرارگیری در دمای بالا، ابتدا لایه‌ی نازک اکسیدی با فاز غنی تشکیل می‌شود. در TC/BC، در فصل مشترک α -Al₂O₃ از ، TGO ادامه، با تداوم اکسیداسیون و هم‌زمان با رشد لایه اکتیویته‌ی آلومینیم در پوشش اتصال و در مجاورت فصل

با توجه به تصویر ایجاد شده شکل ۹ برای رگه‌های قابل مشاهده در فصل مشترک پوشش اتصال و پوشش رویی معمولی به نظر می‌رسد که ^{۱۲}TBC، برای پوشش TC/BC) حداقل دو فاز اکسیدی به رنگ‌های سیاه و خاکستری در تصاویر دیده می‌شوند. همان‌طور که اشاره شد در پوشش‌های به‌عنوان ذخیره آلومینیم برای تشکیل β -NiAl اتصال، فاز لایه اکسیدی آلومینای محافظ عمل می‌کند و با افزایش زمان مقدار اکسید، مقدار آلومینیم اکسیداسیون به دلیل افزایش NiAl موجود در پوشش اتصال کمتر شده و پوشش از فاز (که تأمین‌کننده آلومینیم است فقیرتر می‌شود. در چنین β)

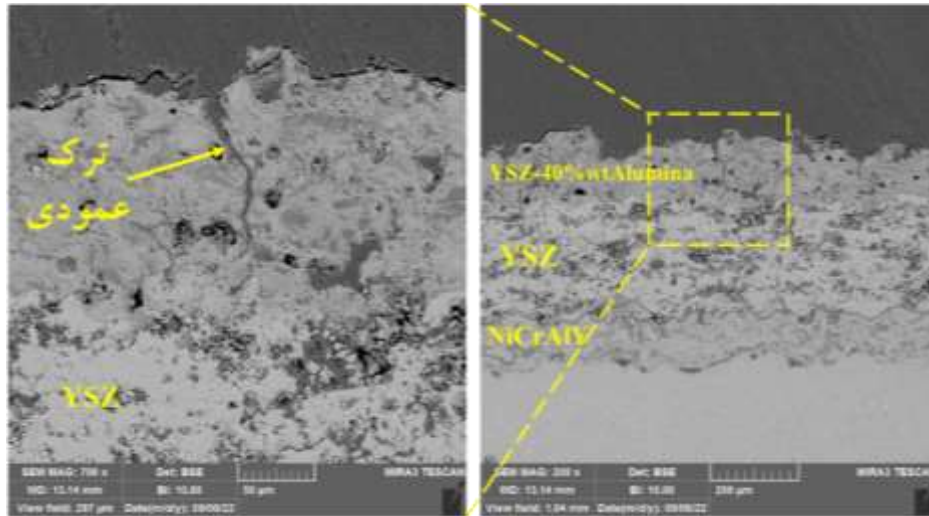
که توسط تیلور DVC ترک‌های عمودی^{۱۳} مشاهده می‌شود. و همکاران^{۱۴} [۲۹] توسعه داده شد ترک‌های عمودی را در حین لایه‌نشانی با تنش‌های حرارتی لایه‌های مکرر پوشش و به دنبال آن سرد شدن بعدی به دست می‌آورند و فقط در پوشش‌های با دانسیته بیشتر از ۸۸٪ یا بالاتر رخ می‌دهند. پژوهش‌هایی در زمینه‌ی نحوه‌ی تشکیل ترک‌های عمودی در پوشش‌های سپر حرارتی با پیش‌ماده پیرولیز نشده انجام گرفته است [۳۱-۳۰]. لیانگ‌زی و همکاران [۱۶] نشان دادند که منشأ این ترک‌ها پیرولیز پیش‌ماده باقیمانده در ساختار پوشش در نتیجه‌ی حرارت منتقل شده به پوشش در حین فرایند لایه‌نشانی از تفنگ پلاسما و یا قرار گرفتن در دمای بالا در حین سرویس یا عملیات حرارتی بعد از لایه‌نشانی ۱۴۰ μm است. مطابق با شکل ۵-ب، بعد از لایه‌نشانی تقریباً، اثری از تشکیل ترک‌های عمودی APS پوشش با فرآیند مشاهده نشد. در واقع در حین لایه‌نشانی، زمانی که درجه حرارت بیشتر از دمای تجزیه پیش‌ماده باشد، پیش‌ماده‌های پیرولیز نشده موجود در پوشش شروع به تجزیه شدن می‌کنند. زمانی که تنش کششی ایجاد شده در نتیجه تجزیه پیش‌ماده بیشتر از استحکام کششی پوشش باشد، ترک‌های عمودی در پوشش رویی به وجود می‌آید؛ از این رو پیرولیز پیش‌ماده با شدت بیشتری در پوشش‌های با ضخامت زیاد رخ می‌دهد. این امر به واسطه زمان پاشش طولانی‌تر و دمای بالاتر پوشش است که سبب افزایش تمایل به تشکیل ترک‌های عمودی می‌شود [۱۶]؛ ولی در مورد پوشش مذکور به دلیل ضخامت کم پوشش و عبورهای متوالی کمتر مشعل پلاسما، دمای منتقل شده از جت پلاسما کمتر از دمای لازم برای تجزیه پیش‌ماده است؛ لذا تنش‌های حاصل از پیرولیز پیش‌ماده در پوشش برای ایجاد ترک‌های عمودی در آن کافی نبوده و اثری از ترک در پوشش بعد از لایه‌نشانی مشاهده نشد. در مقابل مشاهده ترک‌ها در ساختار پوشش بعد از اکسیداسیون نشان می‌دهد که علی‌رغم عملیات حرارتی پودر موردنظر قبل از لایه‌نشانی و گرمای منتقل شده به پوشش و زیرلایه از عبورهای متوالی مشعل پلاسما هنوز هم پیش‌ماده پیرولیز نشده در ساختار پوشش نیز وجود داد. نتایج حاصل از

کاهش یافته و به کمتر از حد موردنیاز برای TC/BC مشترک تشکیل آلومینا می‌رسد. در این شرایط، کاهش اکتیویته‌ی آلومینیم هم‌زمان با افزایش اکتیویته‌ی اکسیژن در ساختار، سبب می‌شود تا اکسید سایر عناصر آلیاژی موجود شروع به α -(Co,Ni)(Cr,Al)₂O₄ شکل‌گیری کرده و با اسپینل‌های آغاز می‌شود؛ بنابراین با توجه به NiO و به ندرت Cr₂O₃ مطالب ذکر شده و نیز مشاهدات صورت گرفته توسط سایر پژوهشگران [۲۸]، به نظر می‌رسد که لایه‌ی اکسیدی تیره که α -Al₂O₃ در بالای پوشش اتصال تشکیل شده، فاز غنی از است و رگه‌های روشن‌تر قابل مشاهده در زیر پوشش و عمدتاً اسپینل‌های α -Al₂O₃ سرامیکی، اکسیدهای غیر از هستند. با توجه به اینکه عناصر Al و Ni و Cr حاوی هستند، اکسیدهای Al تشکیل‌دهنده اسپینل‌ها سنگین‌تر از TGO در α -Al₂O₃ آن‌ها به صورت فاز روشن‌تر نسبت به مشاهده می‌شوند. نکته قابل توجه این است که در ناهمواری‌ها به خصوص در برآمدگی‌ها سطح بیشتری نسبت به نواحی هموار وجود دارد؛ بنابراین در ابتدا ضمن تشکیل یک لایه میزان آلومینیم بیشتری مصرف می‌شود، TGO پیوسته در نتیجه اکتیویته آلومینیم در مجاورت ناهمواری‌ها سریع‌تر کاهش یافته و به کمتر از حد موردنیاز برای تشکیل آلومینا می‌رسد؛ لذا در این سطوح تشکیل اسپینل زودتر آغاز می‌شود در این نقاط ضخیم‌تر خواهد شد. در ادامه مکانیزم TGO و YSZ-40% wt Al₂O₃ تشکیل ترک‌های عمودی در پوشش در زمان‌های مختلف آزمون اکسیداسیون مورد بحث قرار می‌گیرد.

شکل ۱۰ تصاویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی از مقطع را بعد از APS با فرآیند YSZ-40% wt Al₂O₃/YSZ نمونه ۱۱۰۰ ° نشان می‌دهد. ۵۰C ساعت اکسیداسیون در دمای در TGO همان‌طور که مشاهده می‌شود یک لایه پیوسته تشکیل شده است. YSZ فصل مشترک پوشش اتصال/ همچنین در این شکل ترک عمودی در راستای ضخامت مشاهده می‌شود. باید توجه YSZ-40% wt Al₂O₃ پوشش کرد که مکانیزم تشکیل این ترک‌های عمودی متفاوت با آن پوشش‌های سد حرارتی متراکم حاوی چیزی است که در

بعد از لایه‌نشانی تأیید می‌کند.

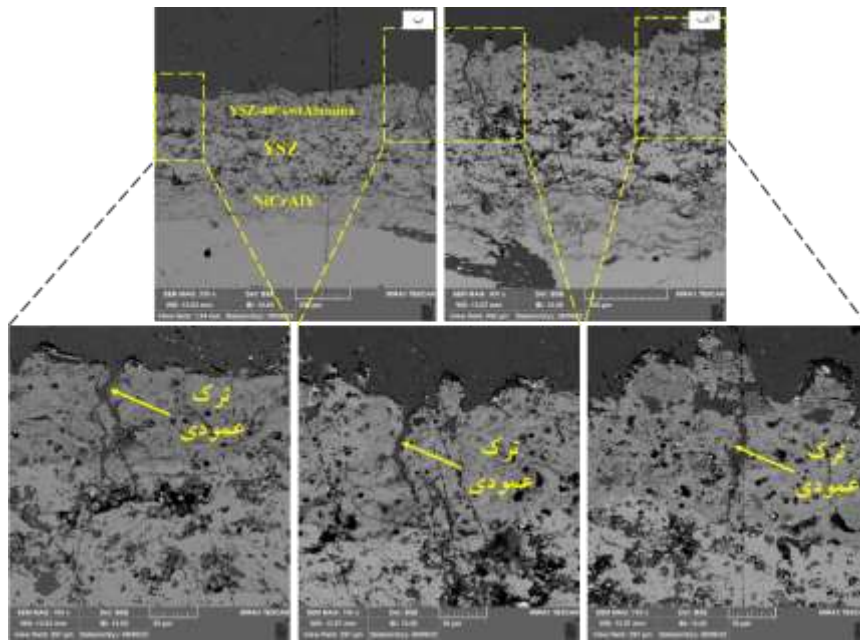
از شکل ۶ وجود پیش‌ماده پیرولیز نشده در ساختار پوشش را



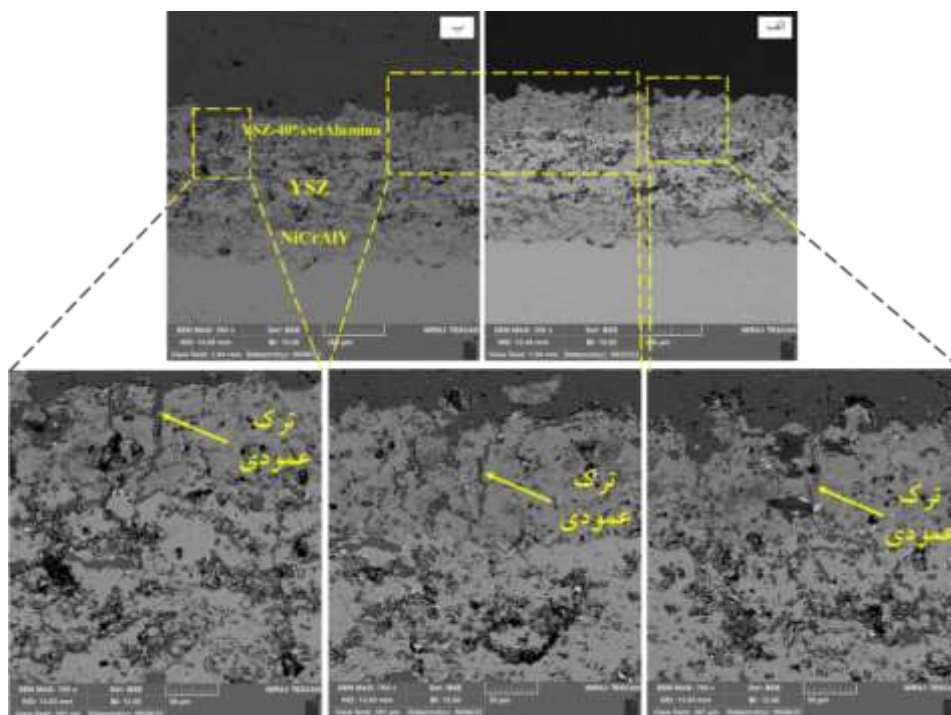
۱۱۰۰ °C. بعد از ۵۰ ساعت اکسیداسیون در دمای YSZ-40%wtAl₂O₃/YSZ شکل (۱۰): تصاویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی از مقطع نمونه

پیدا می‌کنند، به‌عنوان اصلی‌ترین دلیل تشکیل ترک‌های عمودی با فاصله تقریباً یکسان شناخته می‌شود. افزایش تعداد ترک‌ها با افزایش زمان اکسیداسیون، به این دلیل است که در هر مرحله از اکسیداسیون بخشی از پیش‌ماده به‌صورت پیرولیز نشده از مرحله قبل باقی‌مانده است. در چنین شرایطی با توجه به اینکه میزان انقباض حجمی وابسته به میزان پیش‌ماده پیرولیز نشده در پوشش است، با افزایش زمان اکسیداسیون و ادامه تجزیه پیش‌ماده باقیمانده، تنش‌های کششی بزرگ‌تر شده و نیرو محرکه‌ی تشکیل ترک‌ها افزایش می‌یابد.

شکل ۱۱ و ۱۲، به ترتیب تصاویر میکروسکوپی الکترونی APS با فرآیند YSZ-40%wtAl₂O₃ برگشتی از مقطع نمونه ۱۱۰۰ °C را بعد از ۱۰۰ و ۱۵۰ ساعت اکسیداسیون در دمای در بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. با مقایسه‌ی این شکل‌ها با شکل ۱۰ (بعد از ۵۰ ساعت اکسیداسیون) مشاهده می‌شود که با افزایش زمان اکسیداسیون تعداد ترک‌های YSZ-عمودی در راستای ضخامت برای پوشش افزایش یافته است. همان‌طور که اشاره شد، 40%wtAl₂O₃ انقباض حجمی و تنش‌های کششی ناشی از پیرولیز پیش‌ماده که در حین لایه‌نشانی پوشش یا عملیات حرارتی بعدی توسعه



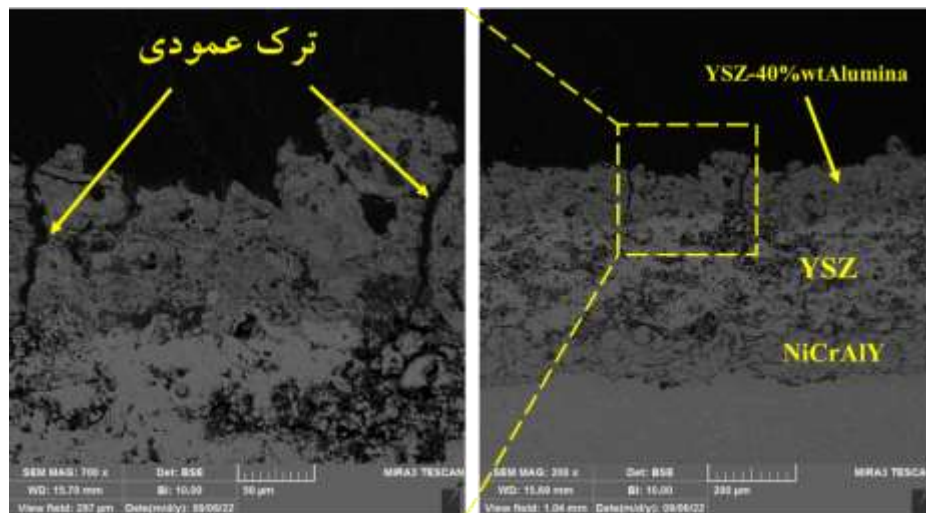
شکل ۱۱: تصاویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی از مقطع نمونه اکسیداسیون در دمای YSZ-40%wtAl₂O₃/YSZ (۱۱): تصاویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی از مقطع نمونه



شکل ۱۲: تصاویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی از مقطع نمونه اکسیداسیون در دمای YSZ-40%wtAl₂O₃/YSZ (۱۲): تصاویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی از مقطع نمونه

وجود ترک‌های عمودی بعد از عملیات حرارتی پوشش-های سپر حرارتی نیز توسط چن و همکاران^{۱۵} [۳۲] مشاهده شد. این ویژگی در مقاومت پوشش‌ها در برابر شوک حرارتی اهمیت دارد که در بخش بعدی پژوهش مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

شکل ۱۳ تصاویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی از مقطع را بعد از ۲۰۰ APS با فرآیند YSZ-40%wtAl₂O₃ نمونه ۱۱۰۰° نشان می‌دهد. همان C ساعت اکسیداسیون در دمای ۱۱۰۰° شده در زمان‌های قبلی اکسیداسیون (۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ ساعت)، در ۲۰۰ ساعت نیز صادق است.



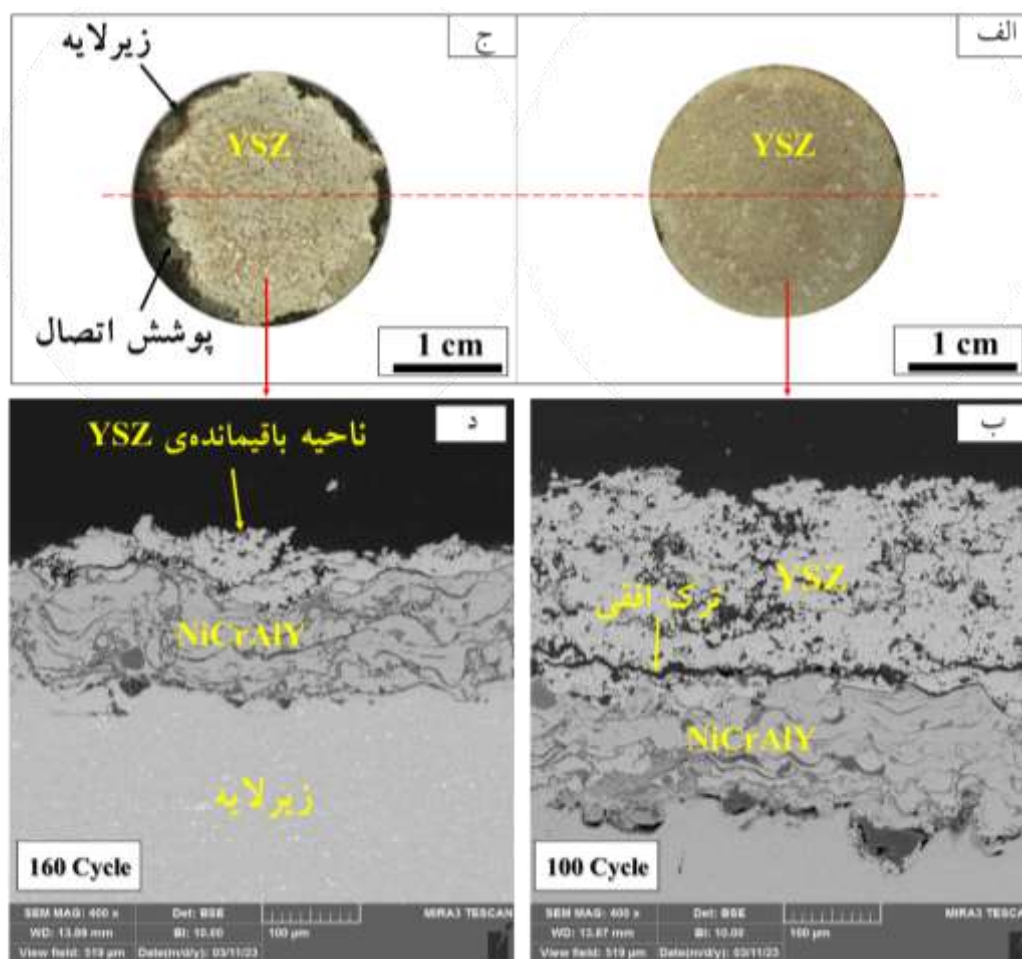
به همراه نقشه توزیع عناصر پوشش بعد از ۲۰۰ ساعت در YSZ-40%wtAl₂O₃/YSZ شکل (۱۳): تصاویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی از نمونه C.۱۱۰۰° دمای

که در گوشه‌ی نمونه‌ها ایجاد می‌شوند [۳۳].

همان‌طور که از شکل ۱۴ مشاهده می‌شود بعد از ۱۰۰ سیکل ایجاد شده و با YSZ ترک عرضی در بین لایه‌های پوشش ادامه آزمون تا ۱۶۰ سیکل حرارتی رشد و به هم پیوستن ترک‌ها سبب لایه‌لایه شدن پوشش شد. استحکام ضعیف بین لایه‌های پوشش، اکسیداسیون پوشش اتصال، تنش‌های حرارتی ناشی از وجود گرادیان دمایی و همچنین اختلاف در ضرایب انبساط حرارتی، چهار منبع اصلی ایجاد تنش در پوشش محسوب می‌شوند که می‌توانند منشأ ترک باشند [۳۴]. با توجه به مشاهدات صورت گرفته و نتایج مربوط به آزمون اکسیداسیون هم‌دما، به نظر می‌رسد که عامل اصلی لایه نشانی شده در برابر شوک YSZ تخریب پوشش و گرمایش/سرمایش سریع بوده TGO حرارتی، رشد لایه است. همچنین مطالعات انجام گرفته نشان می‌دهند که YSZ اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین پوشش اتصال و می‌تواند عامل جوانه‌زنی ترک در فصل مشترک پوشش باشد که با ادامه سیکل‌های حرارتی برای NiCrAlY/YSZ رهاسازی این تنش‌ها در اسپلت‌های ترد زیر کونیاپی ترک-هایی ایجاد می‌گردد [۳۵].

۳-۴- نتایج اندازه‌گیری مقاومت پوشش‌ها در برابر شوک حرارتی

در ارزیابی پوشش‌ها در آزمون شوک حرارتی، از هر سری نمونه‌ها ۲ نمونه به منظور بررسی نقش مشخصه‌های ساختاری بر مقاومت در برابر شوک حرارتی در نظر گرفته شد. نمونه‌های پوشش‌دهی شده پس از ۵ دقیقه قرار گرفتن در دمای ۱۰۰۰ به سرعت در آب با دمای محیط سرد شده و سیکل -C° های حرارتی تا تخریب نسبی پوشش‌ها ادامه یافته است. شکل ۱۴ تصاویر ماکروسکوپی و میکروسکوپی از نمونه‌ها را در سیکل‌های APS پوشش سپر حرارتی معمولی با فرآیند مختلف شوک حرارتی در امتداد خط برش نشان می‌دهد. شکل ۱۴-الف و ب مربوط به تصاویر بعد از ۱۰۰ سیکل و شکل ۱۴-ج و د بعد از ۱۶۰ سیکل حرارتی است. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش سیکل‌ها ترک‌ها توسعه پیدا می‌کنند و در نهایت به ایجاد کندگی در پوشش می‌انجامد. به‌طور معمول، تخریب پوشش با جوانه‌زنی ترک‌های میکروسکوپی از لبه‌ی پوشش سرامیکی آغاز و در ادامه به بخش‌های مجاور گسترش یافته است درحالی‌که بخش‌های میانی پوشش، کماکان اتصال خود را حفظ می‌کنند. آغاز تخریب از این مناطق به واسطه‌ی سرمایش شدید و تنش‌های حرارتی است



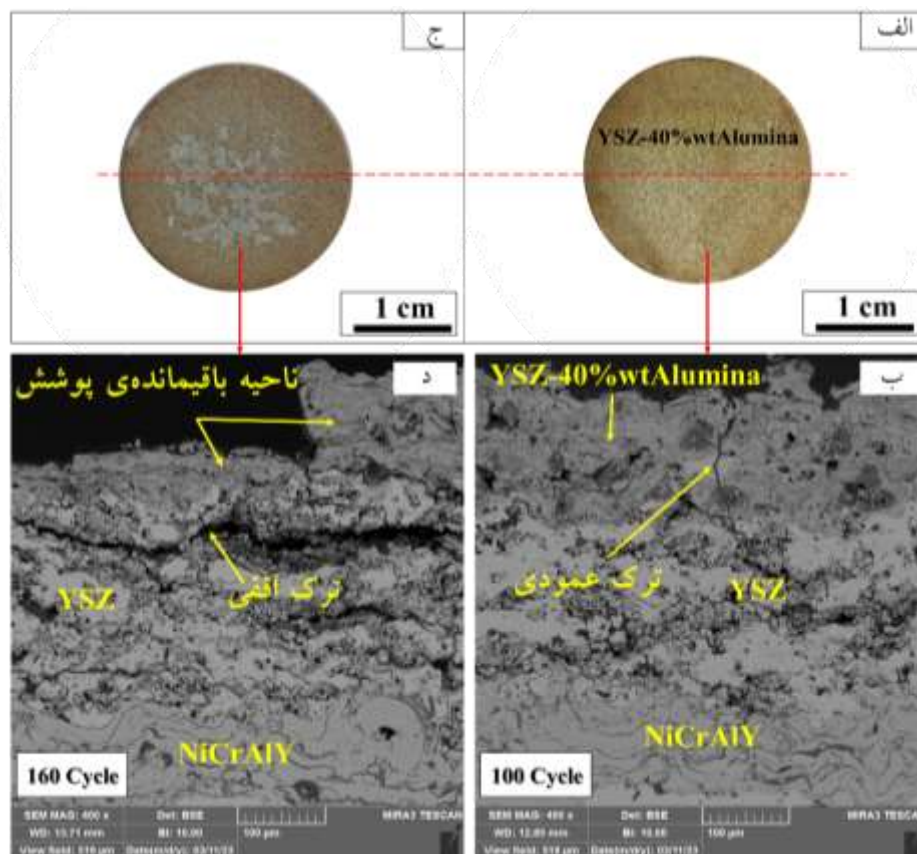
شکل (۱۴): نمونه با پوشش سپر حرارتی معمولی بعد از آزمون شوک حرارتی، الف) تصویر ماکروسکوپی از نمونه دیسکی شکل، ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی از مقطع عرضی نمونه بعد از ۱۰۰ سیکل، ج) تصویر ماکروسکوپی از نمونه دیسکی شکل، د) تصویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی بعد از ۱۶۰ سیکل.

پوشش وجود دارد. به‌طور کلی تنش‌های حاصل برای را می‌توان تنش‌های $YSZ-40\%wtAl_2O_3/YSZ$ پوشش ناشی از پیرولیز پیش‌ماده، گرمایش/سرمايش شديد و اختلاف ضریب انبساط حرارتی در نظر گرفت. با توجه به YSZ با $YSZ-40\%wtAl_2O_3$ اینکه ترکیب اصلی پوشش یکسان بوده و همچنین ترک‌های موجود افقی نبوده و به‌صورت عمودی و در راستای ضخامت پوشش اتفاق افتاده است؛ از این رو به نظر می‌رسد که تنش‌های حاصل از اختلاف ضریب انبساط حرارتی کم بوده و تنش‌های عمل-کننده تا این سیکل‌های حرارتی، پیش‌ماده پیرولیز نشده‌ای است که با گرمایش/سرمايش سريع تشدید شده و منجر به ایجاد ترک‌های عمودی شده است. قابلیت مناسب ترک‌های عمودی از نظر تحمل تنش‌ها، توانایی پوشش جهت

شکل ۱۵ تصاویر ماکروسکوپی و میکروسکوپی از نمونه با را در APS با فرآیند $YSZ-40\%wtAl_2O_3/YSZ$ پوشش سیکل‌های مختلف شوک حرارتی در امتداد خط برش نشان می‌دهد. شکل ۱۵-الف و ب مربوط به تصاویر بعد از ۱۰۰ سیکل و شکل ۱۵-ج و د بعد از ۱۶۰ سیکل حرارتی است. از مقایسه شکل ۱۵ با شکل ۱۴ در سیکل‌های حرارتی یکسان، $YSZ-40\%wtAl_2O_3$ می‌توان دریافت که اعمال یک لایه‌ی می‌تواند در کاهش منابع تنش‌های باقیمانده مؤثر YSZ روی باشد و تشکیل ترک‌های افقی را به تأخیر بیندازد. این امر TBC که به‌عنوان جز اصلی YSZ باعث می‌شود که پوشش عمل می‌کند، دوام بیشتری داشته باشد. در شکل ۱۵-ب در YSZ -بیرونی‌ترین لایه‌ی پوشش که مربوط به است، ترک‌های عمودی نیز در ساختار $40\%wtAl_2O_3$

باشد. در واقع تنش‌های پسماند قابل-TGO از رشد لایه ملاحظه‌ای می‌تواند در نتیجه‌ی عدم تطابق ضرایب انبساط حرارتی توسعه پیدا کند که لایه‌های زیرکونیا را در معرض تنش کششی قرار می‌دهد و تشکیل ترک‌های عرضی را نتیجه می‌دهد.

آزادسازی تنش‌ها و تحمل کرنش‌های حرارتی ایجاد شده در حین سیکل‌های حرارتی را افزایش داده و در نهایت به شکل دوام افزایش یافته ظاهر می‌شود. بعد از ۱۶۰ سیکل حرارتی، قابل مشاهده است که YSZ ترک‌هایی عرضی در پوشش می‌تواند به دلیل گرمایش/سرمایش شدید و تنش‌های حاصل



بعد از آزمون شوک حرارتی، الف) تصویر ماکروسکوپی از نمونه دیسکی شکل، ب) تصویر YSZ-40% wtAl₂O₃/YSZ شکل (۱۵): نمونه با پوشش میکروسکوپی الکترونی برگشتی بعد از ۱۰۰ سیکل، ج) تصویر ماکروسکوپی از نمونه دیسکی شکل، د) تصویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی بعد از ۱۶۰ سیکل.

نشان YSZ-40% wtAl₂O₃ و YSZ (نمونه‌های XRD) نتایج و YSZ-Al₂O₃ داد که پیک‌های اصلی مربوط به پوشش تتراگونال بوده و تشخیص پیک‌های مجزا ZrO₂، YSZ و Y₂O₃ به دلیل تشکیل محلول جامد Al₂O₃ و Y₂O₃ مربوط به امکان‌پذیر نباشد. ZrO₂ در ساختار Al₂O₃ و تشکیل فاز YSZ-Al₂O₃ انجامد سریع نانو ذرات آمورف باعث کاهش شدت پیک‌ها در مقایسه با آنالیز پودر در زوایای مشابه شد. همچنین فراوانی پراش YSZ-Al₂O₃ بیشتر پودر نسبت به پوشش، دلیل دیگری برای افزایش شدت

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش ترکیب یونکتیک YSZ-40% wtAl₂O₃ با TBC به عنوان یک پوشش سد نفوذی روی بررسی چگونگی تشکیل و عملکرد ترک‌های عمودی در آن، مقاومت به اکسیداسیون و شوک حرارتی پوشش معمولی مقایسه شد. YSZ-40% wtAl₂O₃/YSZ با TBC مهم‌ترین نتایج این پژوهش را می‌توان به شرح زیر خلاصه کرد:

با توجه به اینکه $YSZ-40\%wtAl_2O_3/YSZ$ (۵) در پوشش نقطه‌ی ذوب $YSZ-40\%wtAl_2O_3$ در ترکیب یونکتیک کاهش می‌یابد، پوشش حاصل از مقدار اسپلت‌هایی بیشتر و با درجه‌ی پهن‌شدگی بالاتری شکل می‌گیرد که باعث می‌شود فشرده‌گی ساختار و تماس مناسب بین اسپلت‌های تشکیل شده افزایش یابد. این امر باعث کاهش نفوذ مولکول‌های را به میزان $18/6$ درصد TGO اکسیژن شد و ضخامت لایه نیز کاهش داد.

قابلیت مناسب $YSZ-40\%wtAl_2O_3$ (۶) در نمونه با پوشش ترک‌های عمودی از نظر تحمل تنش‌ها، توانایی پوشش جهت آزادسازی تنش‌ها و تحمل کرنش‌های حرارتی ایجاد شده در حین سیکل‌های حرارتی را افزایش داد.

[5] A. Keyvani, M. Saremi & M. H. Sohi, "Oxidation resistance of YSZ-alumina composites compared to normal YSZ TBC coatings at 1100 C", Journal of alloys and compounds, vol. 509, no. 33, pp. 8370-8377, 2011.

[۶] س. تقی رمضانی، ض. والفی و ن. احسانی، "بررسی خواص اکسیداسیون و شوک حرارتی پوشش سپر حرارتی با آلومینای ایجاد شده با فرآیند YSZ/Al_2O_3 کامپوزیتی پاشش حرارتی محلول پیش‌ماده"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۴، شماره ۴، صفحه ۹۰-۷۷، ۱۳۹۹.

[7] A. Keyvani, "Microstructural stability oxidation and hot corrosion resistance of nanostructured Al_2O_3/YSZ composite compared to conventional YSZ TBC coatings", Journal of Alloys and Compounds, vol. 623, pp. 229-237, 2015.

[8] A. Keyvani, "Microstructural stability of nanostructured YSZ-alumina composite TBC compared to conventional YSZ coatings by means of oxidation and hot corrosion tests", Journal of alloys and compounds, vol. 600, pp. 151-158, 2014.

[9] A. C. Karaoglanli, E. Altuncu, I. Ozdemir, A. Turk & F. Ustel, "Structure and durability evaluation of $YSZ+Al_2O_3$ composite TBCs with APS and HVOF bond coats under thermal cycling conditions", Surface and Coatings Technology, vol. 205, pp. S369-S373, 2011.

[10] X. Guo, "Space-charge conduction in yttria and alumina codoped-zirconia 1", Solid State Ionics, vol. 96, no. 3-4, pp. 247-254, 1997.

نسبت به $YSZ-Al_2O_3$ پیک‌های الگوی حاصل از پودر پیک‌های متناظر از آن پوشش معرفی شد.

تشکیل $YSZ-40\%wtAl_2O_3$ (۳) پیرولیز پیش‌ماده در پوشش شده در حین فرآیند پاشش لایه‌های بعدی منجر به انقباض حجمی و ایجاد تنش‌های کششی در ساختار پوشش می‌شود که به‌عنوان اصلی‌ترین دلیل تشکیل حفرات در ریزساختار این پوشش شناخته می‌شود.

(۴) با افزایش زمان اکسیداسیون و ادامه تجزیه پیش‌ماده $YSZ-40\%wtAl_2O_3/YSZ$ باقیمانده، تنش‌های کششی در پوشش بزرگ‌تر شده و نیرو محرکه‌ی تشکیل $YSZ-40\%wtAl_2O_3/YSZ$ ترک‌ها افزایش یافت که تعداد بیشتر ترک‌ها با افزایش زمان اکسیداسیون را به همراه داشت.

۵- مراجع

[1] R. Vassen, A. Stuke & D. Stöver, "Recent developments in the field of thermal barrier coatings", Journal of thermal spray technology, vol. 18, pp. 181-186, 2009.

[۲] ر. سحرخیز، ض. والفی، م. میرجانی و س تقی رمضانی، "مقایسه ریزساختار و مقاومت به اکسیداسیون دما بالای ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی $NiCrAlY$ پوشش‌های (و پاشش پلاسمایی با غلاف جامد محافظ APS تمسفری)"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۵، SSPS) شماره ۲، صفحه ۸۲-۶۵، ۱۴۰۰.

[3] S. Taghi-Ramezani, Z. Valefi, M. Mirjani & R. Ghasemi, "The influence of pyrolysing Al_2O_3 precursor on the high temperature properties of the $YSZ-Al_2O_3$ composite coating", Surface Engineering, vol. 37, no. 8, pp. 991-1001, 2021.

[۴] س. تقی رمضانی، ض. والفی، ن. احسانی و م. میرجانی، "مقایسه خواص اکسیداسیون و شوک حرارتی پوشش‌های با آلومینای $YSZ/Nano-Al_2O_3$ سپر حرارتی کامپوزیتی ایجاد شده از فرآیند پاشش پلاسمایی پودر پیش‌ماده پیرولیز نشده و پودر کریستالی نانوآگلومره"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۵، شماره ۳، صفحه ۱۵-۱، ۱۴۰۰.

- solution precursor plasma spray process", *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17, pp. 124-135, 2008.
- [22] G. Jeffery, "Elements of x-ray diffraction (Cullity, BD)", ACS Publications, 1957.
- [23] J. Ziegelheim, L. Lombardi, Z. Pala & Z. Česánek, "Abradable Coatings for Small Turboprop Engines: A Case Study of Nickel-Graphite Coating", *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 28, no. 4, pp. 794-802, 2019.
- [24] L. Jin, L. Ni, Q. Yu, A. Rauf & Ch. Zhou, "Thermal cyclic life and failure mechanism of nanostructured 13 wt% Al₂O₃ doped YSZ coating prepared by atmospheric plasma spraying", *Ceramics International*, vol. 38, no. 4, pp. 2983-2989, 2012.
- [25] A. Fox & T. Clyne, "Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 184, no. 2-3, pp. 311-321, 2004.
- [26] M. J. Donachie & S. J. Donachie, "Superalloys: a technical guide", ASM international, 2002.
- [۲۷] ب. قاسمی، ض. والفی و س. تقی رضانی، "مقایسه خواص اکسیداسیون هم‌دم و شوک حرارتی پوشش اعمال‌شده با استفاده از فرآیندهای پاشش CoNiCrAlY پلاسمایی اتمسفری و پاشش پلاسمایی تحت گاز محافظ نیتروژن"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۶، شماره ۱، صفحه ۶۱-۴۳، ۱۴۰۱.
- [28] F. Wu, E. H. Jordan, X. Ma & M. Gell, "Thermally grown oxide growth behavior and spallation lives of solution precursor plasma spray thermal barrier coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 9, pp. 1628-1635, 2008.
- [29] T. A. Taylor, D. L. Appleby & A. Bolcavage, "Dense vertically cracked thermal barrier coatings", Google Patents, 2012.
- [30] H. Guo, R. Vaßen & D. Stöver, "Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density", *Surface and Coatings technology*, vol. 186, no. 3, pp. 353-363, 2004.
- [31] M. Gell, E.H. Jordan, M. Teicholz & B. M. Cetegen, "Thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process", *Journal of*
- [11] B. Liang, H. Liao, Ch. Ding & Ch. Coddet, "Nanostructured zirconia-30 vol.% alumina composite coatings deposited by atmospheric plasma spraying", *Thin Solid Films*, vol. 484, no. 1-2, pp. 225-231, 2005.
- [12] M. Saremi, Z. Valefi & N. Abaeian, "Hot corrosion, high temperature oxidation and thermal shock behavior of nanoagglomerated YSZ-Alumina composite coatings produced by plasma spray method", *Surface and Coatings Technology*, vol. 221, pp. 133-141, 2013.
- [13] D. Chen, E.H. Jordan & M. Gell, "Solution precursor high-velocity oxy-fuel spray ceramic coatings", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 16, pp. 3349-3353, 2009.
- [14] M. Karger, R. Vaßen & D. Stöver, "Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure and thermal cycling behavior", *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 1, pp. 16-23, 2011.
- [15] H. Guo, S. Kuroda & H. Murakami, "Microstructures and properties of plasma-sprayed segmented thermal barrier coatings" *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 4, pp. 1432-1439, 2006.
- [16] L. Xie, D. Chen, E. H. Jordan & A. Ozturk, "Formation of vertical cracks in solution-precursor plasma-sprayed thermal barrier coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 3, pp. 1058-1064, 2006.
- [17] R. Lima, A. Kucuk & C. Berndt, "Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 313, no. 1 pp. 75-82, 2001.
- [18] J. Wu, H. B. Guo, L. Zhou & L. Wang, "Microstructure and thermal properties of plasma sprayed thermal barrier coatings from nanostructured YSZ", *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 19, no. 6, pp. 1186-1194, 2010.
- [19] H. Zhou, F. Li & J. Wang, "Microstructure analyses and thermophysical properties of nanostructured thermal barrier coatings", *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 6, no. 3, pp. 383-390, 2009.
- [20] P. Fauchais, "Thermal Spray Fundamentals/Fauchais", P., Heberlein, J., Boulos, M. NY: Springer, p. 1600, 2014.
- [21] M. Gell, E.H. Jordan, M. Teicholz & B. M. Cetegen, "Thermal barrier coatings made by the

[2] Thermal Barrier Coatings
 [3] Yttria-Stabilized Zirconia
 [4] Thermally Grown Oxide
 [5] Liang et al
 [6] Atmospheric Plasma Spraying
 [7] Vertical Crack
 [8] Xie et al
 [9] Grit Blasting
 [10] Nanozones
 [11] Bimodal Structure
 [12] Top Coat/Bond Coat
 [13] Dense Vertical Crack-Tbc
 [14] Taylor et al
 [15] Chen et al

Thermal Spray Technology, vol. 17, pp. 124-135, 2008.

[32] L. Li, B. Kharas, H. Zhang & S. Sampath, "Suppression of crystallization during high velocity impact quenching of alumina droplets: Observations and characterization", Materials Science and Engineering: A, vol. 456, no. 1-2, pp. 35-42, 2007.

[33] H. Echsler, V. Shemet, M. Schütze, L. Singheiser & W. J. Quadackers, "Cracking in and around the thermally grown oxide in thermal barrier coatings: A comparison of isothermal and cyclic oxidation", Journal of Materials science, vol. 41, no. 4, pp. 1047-1058, 2006.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، تابستان ۱۴۰۳ (شماره پیاپی ۶۹)، صص. ۶۱-۴۷

[34] C. Zhou, N. Wang & H. Xu, "Comparison of thermal cycling behavior of plasma-sprayed nanostructured and traditional thermal barrier coatings", Materials Science and Engineering: A, vol. 452, pp. 569-574, 2007.

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlest.ac.ir

بررسی خواص نوری، مورفولوژی و اندازه نانو ذرات نقره
 نانوثانیه در مایع Nd:YAG تهیه شده با لیزر

[35] S. Bose, "High temperature coatings", Butterworth-Heinemann, 2011.

احسان نادری سامانی^{۱*}، رضا شجاع رضوی^۲
 مهدی پولادزاده^۳، مقاله پژوهشی

۱- کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی ۱-
 مواد و فناوری‌های ساخت، تهران، ایران.
 ۲- استاد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و
 فناوری‌های ساخت، تهران، ایران.
 ۳- استادیار، دانشگاه افسری امام علی (ع)، گروه فیزیک دانشکده علوم
 پایه، تهران، ایران.
 ۴- محقق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و
 فناوری‌های ساخت، تهران، ایران.
 ۵- محقق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و
 فناوری‌های ساخت، تهران، ایران.
 * h.naderi@mut.ac.ir

چکیده

با استفاده از لیزر LAL در این مطالعه اثر طول موج، دمای محلول و محیط سنتز روی ماهیت نانو ذرات نقره تهیه شده به روش فرسایش لیزری در مایع (۱۰۶۴ nm، در دمای محیط و حمام ۵۳۲nm و ۵۳۲nm در طول موج‌های LAL نانوثانیه مورد بررسی قرار گرفت. نانو ذرات نقره با استفاده از روش Nd:YAG ۱۰۶۴ nm و ۱۰۶۴ nm دمای محیط بود. پس از یافتن طول موج و دمای بهینه (طول موج ۵۳۲nm در آب مقطر سنتز شدند که بهترین نتایج مربوط به طول موج (SDS)، سدیم دودسیل سولفات (CTAC دمای محیط)، سنتز نانو ذرات نقره در محیط‌های آب مقطر، استون، ستیل تری متیل آمونیم کلراید (UV-Vis طیفسنجی انجام گرفت. برای مشخصه یابی نانو ذرات سنتز شده از آنالیزهای طیفسنجی نوری مرئی -فرابنفش (PVP) و پیرولیدون (AFM)، میکروسکپ نیروی اتمی (FE-SEM)، میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (DLS)، پراش نور دینامیکی (AAS-جذب اتمی) استفاده شد. نتایج نشان داد که اندازه و بازده نانو ذرات (XRD) و الگوی پراش پرتو ایکس (HR-TEM) میکروسکپ الکترونی عبوری با بزرگنمایی بالا (نقره سنتز شده تحت تأثیر طول موج لیزر، دمای محلول و محیط سنتز است. نانو ذرات سنتز شده در محیط‌های مختلف دارای اندازه ذرات نانومتری و ۳۳/۸ است. میانگین اندازه نانو ذرات و بلورک‌های نانو ppm برابر با SDS مورفولوژی کروی می‌باشند. بالاترین میزان بازده تولید نانو ذرات در محلول ۴۴ به دست آمد. ۶۵ nm و ۶۵ nm به ترتیب برابر با XRD و HR-TEM ذرات نقره سنتز شده در محیط استون با توجه به آنالیزهای

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۰۱
 پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۲۲
 کلید واژگان:
 سنتز نانو ذرات نقره
 فرایند فرسایش لیزری
 محلول کلوتیدی.

Investigating Optical Properties, Morphology
 and Size of Silver Nanoparticles Prepared by
 Nanosecond Nd:YAG Laser in Liquid

۶- پی نوشت

[1] Turbine Inlet Temperature

Ehsan Naderi-Samani^{1*}, Reza Shoja Razavi², Mahdi Gholampour³, Mahdi PooladZadeh⁴, Hamed Naderi-Samani⁵

1, 2, 4, 5- Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

3- Assistant Professor, Physics Group, Faculty of Basic Sciences, Imam Ali University, Tehran, Iran.

* h.naderi@mut.ac.ir

Article

Information

Original
Research Paper
Doi:

Keywords:

Synthesis of
Silver
Nanoparticles
Laser Ablation
Method
Colloidal
Solution.

Abstract

In this study, the effect of wavelength, liquid temperature and synthesis environment on the nature of silver nanoparticles prepared by laser ablation in liquid (LAL) using nanosecond Nd:YAG laser was investigated. Silver nanoparticles were synthesized using the LAL method at wavelengths of 532 nm and 1064 nm, at ambient temperature and ice bath in distilled water, and the best results were related to the wavelength of 1064 nm and ambient temperature. After finding the optimal wavelength and temperature (wavelength 1064 nm and ambient temperature), silver nanoparticles were synthesized in distilled water, acetone, cetyltrimethylammonium chloride (CTAC), sodium dodecyl sulfate (SDS), and polyvinylpyrrolidone (PVP). For the characterization of synthesized nanoparticles from ultraviolet visible spectroscopy (UV-Vis), atomic absorption spectroscopy (AAS), dynamic light Scattering (DLS), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), atomic Force Microscopy (AFM), high Resolution-Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) and X-ray diffraction (XRD) were used. The results showed that the size and yield of synthesized silver nanoparticles are affected by laser wavelength, liquid temperature and synthesis environment. Nanoparticles synthesized in different environments have nanometer particle size and spherical morphology. The highest production efficiency of nanoparticles in SDS solution equals 33.8 ppm. According to HR-TEM and XRD analysis, the size of nanoparticles and crystallite of silver nanoparticles synthesized in an acetone environment were 65 nm and 44 nm, respectively.

و مورفولوژی نانو ذرات نقره مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از این تحقیق نشان دادن اثرات پارامترهای لیزر و محیط سنتز روی جوانه زنی، مکانیسم های رشد و توزیع اندازه نانو ذرات نقره است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد مورد استفاده

همه مواد شیمیایی با خلوص بالا تهیه شدند. توده نقره با از شرکت پارسیس گلد (ایران) تهیه خلوص ۹۹/۹۹ درصد ستیل تری متیل (، سورفکتانت کاتیونی AC شد. استون^۵) (، سورفکتانت آنیونی سدیم CTAC آمونیوم کلرید^۶) (و سورفکتانت پلیمری پلی وینیل SDS دودسیل سولفات^۷) (با وزن مولکولی متوسط ۲۵۰۰۰ از PVP پیرولیدون^۸) استفاده شد. آب دیونیزه^۹ محصولات شرکت مرک آلمان (از شرکت قطران شیمی (ایران) تهیه گردید. DW) محلول های آبی همه در آب یونیزه تهیه شدند.

۲-۲- سنتز نانو ذرات نقره

در شکل LAL طرح واره سنتز نانو ذرات نقره توسط روش (۱) نشان داده شده است. برای سنتز نانو ذرات نقره از لیزر ۱۰، انرژی ns پالسی نانو ثانیه با مدت زمان پالس Nd:YAG ۵۳۲ و ۳ nm، طول موج های ۴۵۰ Hz، فرکانس mj/pulse ۶۵ استفاده شد. قطر پرتو لیزر در ۱۰۶۴mm و فاصله کانونی ۱ روی توده مس و نقره با mm فاصله کانونی در محدوده ۱۰ × ۱۰ × ۲ تنظیم شد. برای روبش سطح نمونه ۳mm^۳ بعد و تنظیم فاصله کاری هد تا سطح نمونه از یک XY در جهت ۶ استفاده شد. ۳ mm/s محوره با سرعت روبش CNC میز ۱۰۰ rpm همچنین از یک همزن مغناطیسی با سرعت جلوگیری از تجمع و پخش یکنواخت نانو ذرات در محلول استفاده شد که مطابق شکل (۱) کریستالیزور حاوی محلول و توده قطعه روی آن قرار گرفته بودند.

برای آماده سازی زیر لایه نقره سطح آن ها با کاغذ سنباده های ۴۰۰ پرداخت شد. P، ۳۲۰ P و P، ۲۲۰، P، ۱۵۰، P، ۱۰۰، P با شماره سپس با استون شستشو داده شد و در حمام آلتراسونیک درون

۱- مقدمه

نانو ذرات فلزات نجیب به دلیل خواص منحصربه فردشان نسبت به مواد توده، مورد توجه تحقیقات قرار گرفته اند. این خواص به اندازه و مورفولوژی نانو ذرات بستگی دارد. نانو ذرات نقره به دلیل رسانایی الکتریکی و گرمایی بالا در مقایسه با سایر مواد بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. علاوه بر این نانو ذرات نقره دارای اثرات ضد میکروبی^۱، فعالیت کاتالیزوری بالا و خواص نوری مهم هستند. همچنین از نانو ذرات نقره به عنوان پرکننده و عامل رسانایی در جوهر رسانا^۲ استفاده می شود [۱].

روش های مختلفی از قبیل روش های شیمیایی و فیزیکی برای تولید نانو ذرات استفاده می شود. هر روش دارای معایب و محدودیت هایی است. روش فرسایش لیزری در مایع^۳ (به عنوان جایگزینی مناسب برای روش شیمیایی LAL) است؛ زیرا از آلودگی و وجود ناخالصی در محصولات یک روش LAL به دست آمده جلوگیری می کند. روش فیزیکی از بالا به پایین برای تولید انواع مختلف نانو ذرات در محلول های مختلف بدون هیچ گونه مواد شیمیایی است. در نانو ذرات با لیزر پالسی در مایع تولید می شوند. LAL روش از لیزرهایی با LAL معمولاً برای تولید نانو ذرات به روش مدت زمان پالس های کوتاه نظیر لیزرهای نانو ثانیه، فمتو ثانیه و پیکو ثانیه استفاده می شود. با کنترل پارامترهای لیزر و نوع محلول می توان اندازه و مورفولوژی نانو ذرات را کنترل کرد [۲].

به طور خلاصه در این روش، پرتو لیزر پالسی روی توده^۴ هدف متمرکز شده و سطح ماده را تحت کند و پاش و انرژی فوتون LAL فرسایش قرار می دهد. در طی فرآیند لیزر توسط هدف فلزی جذب می شود و گرمایش و یونیزه شدن را در ناحیه تحت تابش ایجاد می کند و باعث رخداد فرایندهای ذوب، تبخیر و پلاسما می شود. این فعل و انفعالات باعث خارج شدن مواد از سطح هدف جامد به شکل بخارات و قطرات مایع از سطح توده ماده شده و در محیط مایع تشکیل نانو ذرات را می دهند [۳]. در این پژوهش، تأثیر طول موج لیزر، دمای محلول و محیط سنتز روی خواص نوری، اندازه

محلول استون به مدت ۱۰ دقیقه به منظور حذف هرگونه آلودگی قرار گرفت. در ادامه توده نقره در ظرف ۲۵ محلول موردنظر به آن mL کریستالیزور قرار گرفت و اضافه شد به گونه ای که ارتفاع محلول بالای سطح نمونه به در سه نوع محلول LAL ۵ رسید. انجام فرایند mm (۱۰ PVP)، (۱۰ CTAC) mM، SDS سورفکتانت آبی در دمای محیط توسط ۱۰،۰۰۰ پالس AC و ۱۰ DW) mM) لیزر انجام شد. لازم به ذکر است که با توجه به مکانیسم عمل مختلف هریک از این پایدارکننده ها برای سنتز نانو ذرات انتخاب شدند. LAL نقره به روش

مکانیسم حفاظتی آن به عنوان نوعی PVP پایدارکننده سورفکتانت غیر یونی کاملاً از سورفکتانت های یونی متمایز O یا N می تواند از طریق اتم های PVP است. سورفکتانت روی سطح نانو ذرات نقره جذب شود و برهمکنش قوی با آن ها داشته باشد؛ بنابراین یک لایه پوششی کامل روی سطح نانو ذرات ایجاد می شود که از رشد و تجمع نانو ذرات نقره جلوگیری می کند.

در این تحقیق به جای استفاده از ستیل CTAC سورفکتانت (انتخاب شد زیرا منجر CTAB تری متیل آمونیوم بروماید) در محلول آبی نمی شود. علاوه بر Ag به تولید رسوب هالید این، حضور کلر با ایجاد بار منفی روی نانو ذرات نقره منجر به ایجاد دافعه بین نانو ذرات می شود و از تجمع آن ها CTAC جلوگیری می کند؛ بنابراین در حضور سورفکتانت به وجود CTAC که در اثر یونیزاسیون CTA زنجیره بلند + آمده روی سطح نانو ذرات نقره جذب می شود و نانو ذرات را احاطه می کند و باعث کاهش قابل توجه اندازه نانو ذرات می گردد [۴].

تأثیر قابل توجهی بر بار سطحی SDS سورفکتانت آنیونی حاوی بخش های SDS نانو ذرات نقره دارد. سورفکتانت آب گریز و آب دوست است. گروه آب گریز شامل یک زنجیره ۱۲ کربنی با یک سر متصل به یک گروه سولفاتی به خوبی توسط مافونه SDS آب دوست است. مکانیسم عمل و همکاران^{۱۱} ارائه شده است. آن ها پیشنهاد کردند که در غلظت ۱۰ میلی مولار یک لایه دو گانه SDS محلول

الکتریکی قوی در اطراف سطوح نانو ذرات ایجاد می کند. مکانیسم آن بدین صورت است که اولین لایه زمانی ایجاد به سمت سطح SO_4^{4-} می شود که گروه های آب دوست دارای بار مثبت نقره جذب می شوند و انتهای آب گریز آن به سمت خلاف نانو ذرات نقره در جهت محیط آبی قرار می گیرند. لایه دوم برعکس تشکیل می شود، بدین صورت که گروه های آب گریز به یکدیگر متصل می شوند و آن ها به سمت محیط آبی جهت SO_4^{4-} گروه های آب دوست می گیرند. بدین صورت لایه های دو گانه در اطراف نانو ذرات شکل می گیرد و مانع از اتصال نانو ذرات به یکدیگر می شود [۵]. استون یک محلول مناسب برای پایداری نانو ذرات نقره می باشد. عملکرد استون بدین صورت است که یک برهمکنش قوی بین گروه کربونیل با سطح نانو ذرات نقره شکل می گیرد. هنگامی که در اطراف نانو ذرات نقره مولکول های استون جذب می شوند یک لایه دو قطبی سطحی محافظ با گروه های متیل در اطراف نانو ذرات تشکیل شود و باعث ایجاد دافعه بین نانو ذرات و جلوگیری از تجمع آن ها می شود [۶].

جهت بررسی تأثیر دمای محلول روی سنتز نانو ذرات نقره، توده نقره در محلول آب مقطر در دمای محیط LAL فرایند nm) در ۵۰۰۰ پالس لیزر در طول موج IB در حمام یخ^{۱۱}) ۵۳۲ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای بررسی دقیق تر (۱۰۶۴) روی nm ۵۳۲ و nm اثر طول موج (در طول موج های در آب مقطر در تعداد LAL سنتز نانو ذرات نقره فرایند پالس های ۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ پالس به طور جداگانه انجام شد. باید توجه داشت که بقیه پارامترها مانند فاصله کانونی، انرژی، فرکانس، سرعت هم خوردن محلول و ... ثابت نگه داشته شدند.

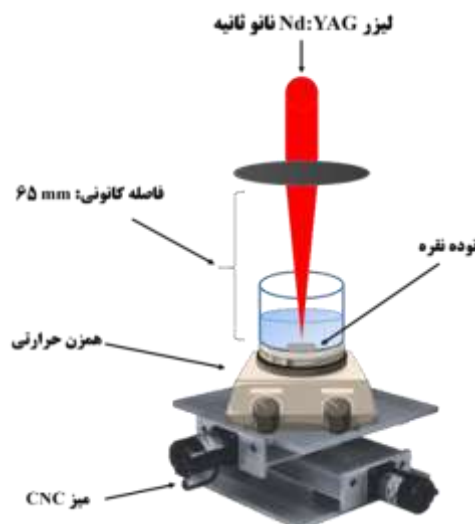
ساخت شرکت آسنور^{۲۱} چین استفاده گردید. از XDM300 kv با طول موج $\lambda = 1.51418 \text{ \AA}$ ، ولتاژ $\text{CuK}\alpha$ منبع تابش 30 mA و جریان 40 mA استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تأثیر دمای محلول روی سنتز نانو ذرات نقره

توده نقره در LAL جهت بررسی اثر دمای محلول، فرایند (IB) در دمای محیط و در حمام یخ (DW محلول آب مقطر) nm (قرارگیری کریستالیزور در ظرف پراز یخ) در طول موج 532 در 5000 پالس انجام گرفت.

در شکل (۲) طیف جذبی نانو ذرات نقره سنتز شده در 532 در محلول آب مقطر در دمای محیط و 532 در محلول آب مقطر در دمای محیط و در حمام یخ را نشان می دهد. همان طور که در شکل (۲) مشاهده می شود نانو ذرات نقره سنتز شده در دمای محیط دارای پیک جذبی بالاتری نسبت به حالت حمام یخ می باشد؛ بنابراین بازده تولیدی نانو ذرات در آب معمولی بیشتر است. مقدار حاکی از راندمان تولید UV-Vis پیک جذبی در آنالیز می باشد که نانو ذرات تولید شده در این طول موج دارای راندمان تقریباً برابری می باشند [۷]. علت این امر می تواند به خاطر تأثیراتی باشد که روی توده قطعه و در محلول ایجاد شده است، باشد. به عبارتی دمای پائین محلول باعث کاهش رسانایی گرمایی و کاهش دمای توده قطعه می شود؛ بنابراین (ذوب، تبخیر و تشکیل LAL) باعث می شود فرایندهای پلاسما) با کندی صورت پذیرد. همچنین افزایش دانسیته محلول در حالت حمام یخ نیز می تواند دلیلی بر کاهش تولید به منظور AAS نانو ذرات باشد. در جدول (۱) نتایج آنالیز بررسی دقیق تر بازده تولیدی نانو ذرات در دمای محیط و در حمام یخ آورده شده است. غلظت نانو ذرات تولیدی در 0.5 ± 7 و ppm دمای محیط و حمام یخ به ترتیب برابر با $0.5 \pm 2/8$ است. نتایج آنالیز UV-Vis آنالیز SPR مطابق شکل (۲) پیک رزونانس پلاسمون سطحی^{۲۲} ظاهر شده در دمای محیط و حمام یخ به ترتیب برابر با

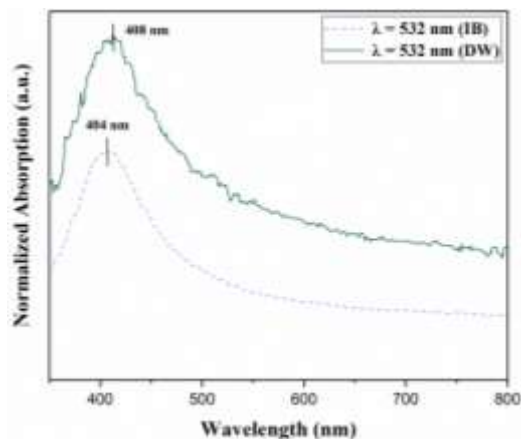


شکل (۱): طرحواره مجموعه تنظیم شده برای سنتز نانو ذرات نقره با LAL استفاده از روش

۳-۲- روش های مشخصه یابی

به منظور تأیید حضور نانو ذرات و بررسی کیفی اندازه نانو ذرات در محلول کلونیدی از طیف سنجی نوری (۸۰۰ - ۳۵۰ nm) در محدوده UV-Vis مرئی - فرابنفش^{۱۲} طیف سنج پیشرو ساخت شرکت Nanodrop Ar 2015 مدل پژوهش ایران استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی و اندازه نانو ذرات از میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^{۱۳} ساخت جمهوری چک با ولتاژ TESCAN (FE-SEM) مدل 20 کیلوولت استفاده شد. علاوه بر این برای بررسی مورفولوژی و اندازه نانو ذرات از میکروسکپ نیروی اتمی^{۱۴} ساخت شرکت JPK NanoWizard II (AFM) مدل بروکر ۱۵ آلمان و میکروسکپ الکترونی عبوری با ساخت TEC9G20 (HR-TEM) بزرگنمایی بالا^{۱۶} (آمریکا استفاده شد. FEI شرکت الکترون میدانی و یون^{۱۷}) بررسی توزیع و قطر متوسط هیدرودینامیکی نانو ذرات با (Nano IDLS) استفاده از دستگاه پراش نور دینامیکی^{۱۸} انگلیس انجام گرفت. برای به Malvern ساخت شرکت ZS دست آوردن غلظت کلونیدهای حاوی نانو ذرات از دستگاه ساخت AA240 (AAS) طیف سنجی جذب اتمی^{۱۹} آمریکا استفاده شد. همچنین جهت بررسی شرکت Agilent (AW-) مدل XRD فازها از الگوی پراش اشعه ایکس^{۲۰}

آب یخ، بازده و اندازه ذرات کاهش می یابد؛ بنابراین با توجه به بازده بالاتر تولید نانو ذرات نقره در دمای محیط نسبت به حمام یخ، ادامه بررسی‌ها در دمای محیط انجام می گیرد.



شکل (۲): پیک‌های جذبی محلول کلئیدی نانو ذرات نقره تولید شده (در دمای محیط و در حمام یخ DW در آب مقطر (LAL) به روش ۵۳۲ در ۵۰۰۰ پالس لیزر. (nm) برای طول موج IB)

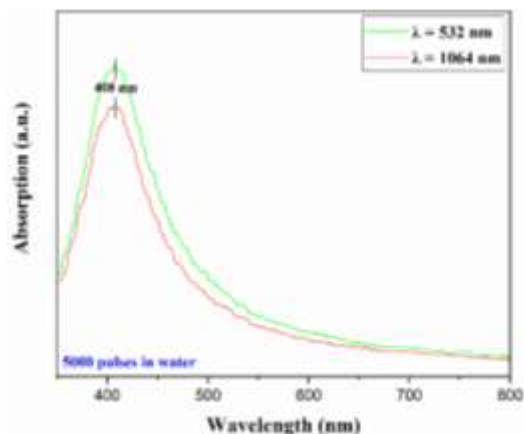
برای غلظت نانو ذرات نقره تولید شده به AAS جدول (۱): نتایج آنالیز در آب مقطر در دمای محیط و در حمام یخ برای LAL روش ۵۳۲ در ۵۰۰۰ پالس لیزر. nm طول موج

(ppm) غلظت	محیط مایع	(nm) طول موج
7 ± 0.5	آب مقطر در دمای محیط	۵۳۲
218 ± 0.5	آب یخ	

۳-۲- بررسی اثر طول موج روی سنتز نانو ذرات نقره

۱۰۶۴ در دمای ۵۳۲ nm و بررسی اثر طول موج‌های محیط در تعداد ۵۰۰۰ پالس در محلول آب مقطر انجام گرفت. شکل (۳) پیک‌های جذبی محلول کلئیدی نانو ذرات نقره در ۱۰۶۴ nm و ۵۳۲ nm در طول موج‌های نشان می دهد. LAL تعداد ۵۰۰۰ پالس به روش ۱۰۶۴ nm در ۵۳۲ nm و برای طول موج‌های SPR پیک ۴۰۸ نمایان شده است که تأیید کننده حضور نانو ذرات نقره ۵۳۲ دارای پیک nm در محلول کلئیدی است؛ اما طول موج ۱۰۶۴ nm جذبی بالاتری نسبت به طول موج

در محدوده طول موج SPR ۴۰۴ است. پیک ۴۰۸ nm و ۴۸۰ - ۳۸۰ مربوط به نانو ذرات نقره می باشد [۸-۹]؛ بنابراین پیک جذبی مشاهده شده در شکل (۲) تأیید کننده حضور نانو ذرات نقره است. بر اساس تئوری مای ۲۳، اگر به SPR اندازه نانو ذرات افزایش یابد منجر به انتقال پیک سمت طول موج‌های بزرگ تر می شود [۱۰-۱۲]؛ بنابراین طبق به سمت SPR این تئوری با کم شدن طول موج پیک (از دمای محیط به نزدیکی دمای UV طول موج‌های آبی) صفر درجه سانتی گراد، حاکی از کاهش اندازه نانو ذرات است. متعاقباً، محیط حمام یخ نقش مهمی در کاهش دمای نانو ذرات اولیه پس از خارج شدن از توده پلاسما دارد و از تجمع نانو ذرات با یکدیگر در محیط آب یخ جلوگیری می کند. علاوه بر این، سرعت سرد شدن پلوم پلاسما در محیط آب یخ در طی فرآیند فرسایش لیزری، باعث خاموش شدن پلوم پلاسما^{۲۴} در مدت زمان کوتاهی می شود که می تواند عاملی برای تولید نانو ذرات کوچک تر در مقایسه با محیط آب در دمای اتاق است. همچنین به دلیل چگالی بیشتر آب یخ در مقایسه با آب در دمای اتاق، نانو ذرات اولیه محصور شده و حرکت آن‌ها محدود می شود. به همین علت به ذرات اولیه اجازه می دهد تا قبل از ترکیب شدن با نانو ذرات دیگر از پلوم پلاسما یا ماده هدف خارج شوند و در مدت زمان کوتاهی تشکیل نانو ذرات را دهند. به همین علت نانو ذرات نقره تشکیل شده در محیط آب یخ دارای اندازه ذرات کوچک تر از محیط آب در دمای اتاق است و پیک مربوط به محیط آب یخ به سمت چپ (طول موج‌های SPR کمتر) جابجا شده که نشان دهنده اندازه ذرات کوچک تر (طول موج‌های SPR) است. حاماد و همکاران^{۲۵} تحقیقاتی را در سال‌های ۲۰۱۵ و ۲۰۲۰ به ترتیب با استفاده از لیزرهای پیکو ثانیه (در طول موج ۵۳۲) برای سنتز (۱۰۶۴ nm) و نانو ثانیه (در طول موج ۵۳۲) انجام دادند [۱۴-۱۳]. آن‌ها تأثیر LAL نانو ذرات به روش دمای آب را روی نانو ذرات نقره - اکسید تیتانیم (در سال ۲۰۱۵) و نقره (در سال ۲۰۲۰) مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نیز به این نتیجه رسیدند که با کاهش دمای آب در حالت



شکل (۳): پیک‌های جذبی محلول کلونیدی نانو ذرات نقره تولید شده ۵۳۲ و ۱۰۶۴ nm در آب مقطر برای طول موج‌های LAL به روش ۵۰۰۰ پالس لیزر.

برای غلظت نانو ذرات نقره تولید شده به AAS جدول (۲): نتایج آنالیز ۵۳۲ و ۱۰۶۴ nm های در آب مقطر برای طول موج LAL روش ۵۰۰۰ پالس لیزر

محیط مایع	nm طول موج ()	غلظت ppm ()
آب مقطر	۵۳۲	۷ ± ۰/۵
	۱۰۶۴	۶/۶ ± ۰/۵

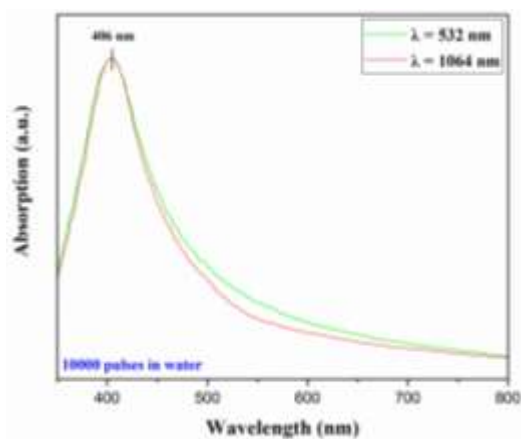
برای بررسی محلول کلونیدی در غلظت‌های بالاتر نانو ذرات نقره، محلول کلونیدی در ۱۰۰۰۰ پالس لیزر در ۱۰۶۴ تهیه شد. طیف جذبی ۵۳۲ nm و طول موج‌های از محلول کلونیدی حاوی نانو ذرات نقره UV-Vis در محلول آب مقطر (دمای LAL به دست آمده از روش ۱۰۶۴ در ۱۰۰۰۰ nm ۵۳۲ و محیط) در طول موج‌های ۸۰۰ - ۳۵۰ nm پالس در محدوده اندازه گیری طول موج مشاهده نشان داده شده است. همان‌طور در شکل ۴ شکل ۴ ۵۳۲ nm و ۵۳۲ nm می شود هر دو پیک مربوط به طول موج‌های SPR ۴۰۶ می باشند. پیک ۱۰۶۴ nm دارای پیک جذبی در ۴۸۰ - ۳۸۰ مربوط به نانو ذرات nm در محدوده طول موج نقره می باشد [۸-۹]؛ بنابراین پیک جذبی مشاهده شده در شکل (۴) تأیید کننده حضور نانو ذرات نقره است. تغییر در ممکن است نشان دهنده اندازه ذرات SPR موقعیت پیک متفاوت باشد. به عبارتی با تغییر پیک به سمت طول موج‌های بالاتر نشان دهنده افزایش اندازه نانو ذرات است. در این نمونه‌ها که دارای پیک جذبی یکسان هستند نشان می دهد که

، طول موج فوتون با انرژی $E = hc/\lambda$ معادله انرژی فوتون رابطه معکوس دارد؛ بنابراین لیزر در طول موج‌های سبز (nm) در مقایسه با طول موج‌های قرمز- UV ۵۳۲ nm (انرژی فوتون بیشتری را از طریق پالس‌های لیزر - FIR ۱۰۶۴ به توده قطعه منتقل می کند [۱۵]. به منظور بررسی بیشتر بازده تولید نانو ذرات در طول موج‌های سبز و قرمز در جدول (۲) ارائه شده است. در طول موج‌های سبز و AAS نتایج آنالیز ppm قرمز به ترتیب غلظت نمونه‌ها در ۵۰۰۰ پالس برابر با ۰/۵ ± ۶/۶ است که طول موج سبز دارای ۰/۵ ± ۷ و بازده تولید بالاتری می باشد. این اثر انرژی فوتون بالاتر طول موج سبز تا زمانی که محلول کلونیدی به حالت اشباع نرسیده است باعث بازده بالاتر نسبت به طول موج قرمز می شود [۱۶].

همان‌طور که مشاهده می شود در تعداد پالس‌های ۵۰۰۰ و ۱۰۶۴ دارای پیک ۵۳۲ nm و ۱۰۰۰۰ nm هر دو طول موج جذبی برابری بودند که نشان دهنده این است که در این تحقیق طول موج تأثیر قابل توجهی روی اندازه نانو ذرات نداشته است. از طرف دیگر پیک جذبی در ۵۰۰۰ پالس از ۴۰۶ در ۱۰۰۰۰ پالس کاهش داشته است که ۴۰۸ nm به مسیر این می تواند به خاطر خرد شدن نانو ذراتی باشد که در مسیر پالس‌های لیزر قرار گرفته بودند.

در تحقیقی مشابه توسط حیدر و همکاران [۱۷] به نتایج ۸۰۰ mJ نانو تازی با انرژی Nd:YAG مشابهی با لیزر ۳۵۵، ۵۳۲ و ۱۰۶۴ nm در طول موج‌های Hz فرکانس برای ۵۰۰ پالس رسیدند. به طوری که میزان پیک جذبی برای ۵۳۲ nm بیشتر از طول موج ۳۵۵ nm و طول موج‌های ۱۰۶۴ بود.

۱ Hz ۸۰۰ و فرکانس ۱۰ mJ، انرژی با مدت زمان پالس ۳۵۵، ۵۳۲ و ۱۰۶۴ نانومتر انجام طول موج‌های دادند. در این تحقیق مشاهده شد هرچه تعداد پالس از ۵۰۰ به ۱۰۰۰ پالس افزایش می‌یابد، طول موج‌های بالاتر دارای جذب بالاتری در مقایسه با طول موج‌های پایین‌تر دارند. ۵۳۲ و nm به طوری که در ۱۰۰۰ پالس جذب طول موج‌های ۳۵۵ می‌باشد. همچنین ۱۰۶۴ nm برابر و بیشتر از طول موج در تحقیقی دیگر توسط تسوجی و همکاران^{۲۸} سنتز نانو ذرات mJ/pulse نانوثانیه با چگالی انرژی Nd:YAG نقره را با لیزر ۱۲ به مدت ۳۰ دقیقه در محلول آب انجام دادند [۱۹]. در این ۱۰۶۴ دارای پیک جذب طول موج مشاهده شد که طول موج ۵۳۲ و ۳۵۵ nm جذبی بالاتری نسبت به طول موج‌های می‌باشد. این افزایش جذب در طول موج‌های بالاتر به خاطر زمان و انرژی کافی در تولید نانو ذرات بوده است. در حالی که در طول موج‌های پایین‌تر به خاطر اثر خود جذب نانو ذرات کاهش پیدا UV-Vis بازده تولید نانو ذرات و جذب پیک کرده است.



شکل (۴): پیک‌های جذبی محلول کلئیدی نانو ذرات نقره تولید شده ۵۳۲ و ۱۰۶۴ nm در آب مقطر برای طول موج‌های LAL به روش ۱۰۰۰۰ پالس لیزر.

برای غلظت نانو ذرات نقره تولید شده به AAS جدول (۳): نتایج آنالیز ۱۰۶۴ و ۵۳۲ nm های در آب مقطر برای طول موج LAL روش در ۱۰۰۰۰ پالس لیزر.

محیط مایع	غلظت ppm ()	طول موج nm ()	آب مقطر
	۱۵/۱ ± ۰/۵	۵۳۲	آب مقطر

اندازه نانو ذرات تقریباً با یکدیگر برابر می‌باشند. همچنین حاکی از بازده تولید UV-Vis مقدار پیک جذبی در آنالیز می‌باشد که نانو ذرات تولید شده در این طول موج دارای بازده تقریباً برابری می‌باشند [۷]. لذا به منظور بررسی کمی بازده تولید نانو ذرات در این طول موج‌ها، از نمونه‌ها آنالیز تهیه شد. در جدول (۳) غلظت نانو ذرات تولید شده AAS ۵۳۲ و ۱۰۶۴ آورده شده است. مطابق nm در طول موج‌های nm جدول (۳) غلظت نانو ذرات تولید شده در طول موج‌های ۱۰۶۴ ppm و ۱۵/۱ ± ۰/۵ ppm به ترتیب برابر با ۵۳۲ nm و ۱۷/۶ ± ۰/۵ nm است. علت این کاهش بازده در طول موج ۱۰۶۴ به خاطر بیشتر بودن اثر ۵۳۲ nm نسبت به طول موج ۵۳۲ نسبت به طول موج خود جذب نانو ذرات در طول ۱۰۶۴ است [۱۸]. به طوری که میزان جذب نقره در nm ۵۳۲ و ۱۰۶۴ به ترتیب برابر با ۰/۲۸ و ۰/۱ nm طول موج‌های ۵۳۲ با افزایش nm می‌باشد [۱۹]. در این حالت در طول موج نانو ذرات تولیدی در محلول کلئیدی باعث کاهش برخورد پرتو ورودی به توده نمونه و تولید نانو ذرات کمتر می‌شود. تأثیر LAL طول موج لیزر اساساً بر میزان فرسایش در می‌گذارد. تقریباً اکثر مطالعات راندمان بالاتر با استفاده از نور نشان می‌دهند. باین حال، Vis یا UV را در مقایسه با IR لیزر، محافظت ناشی از نانو ذرات به دلیل LAL در فرایند پراکنندگی رایلی^{۲۷} [۲۰] نیز می‌تواند باعث تفاوت‌ها در راندمان شود. علاوه بر این، تقریباً برای همه فلزات سطح UV مقطع جذب بالاتری برای نانو ذرات در طول موج‌های ارائه می‌شود [۳]. وقتی IR در مقایسه با طول موج‌های Vis یا فرسایش لیزری در محیط مایع انجام می‌شود، تأثیر طول موج بسیار محسوس است؛ زیرا همان‌طور که قبلاً هم گفته شد در محیط مایع ذرات در مسیر پالس‌های بعدی لیزر قرار می‌گیرند که این عامل دارای اثرات منفی می‌باشد و نرخ فرسایش را کاهش و توزیع اندازه ذرات را گسترش می‌دهد؛ بنابراین این اثر باز جذب را می‌توان با استفاده از طول موج لیزر نزدیک به مادون قرمز از بین برد [۲۱].

در تحقیقی مشابه توسط حیدر و همکاران [۱۷] سنتز نانو نانوثانیه Nd:YAG نقره را در محلول آب مقطر با لیزر

نشان می دهد. طیف جذبی نانو DW و SDS، PVP، CTAC نشان می دهد. طیف جذبی نانو DW و SDS، PVP، CTAC، AC ذرات نقره برای محیط های ۴۰۸، ۴۱۰، ۴۰۸، ۴۱۰ nm به ترتیب در طول موج های DW ظاهر شده مربوط SPR و ۴۰۶ نمایان شده است. پیک های یا نیمه کروی می باشد [۲۲-۲۳]. به نانو ذرات نقره کروی است که بر طبق نظریه DW کمترین طول موج هم مربوط به DW می باشد. نشان دهنده اندازه ذرات کوچک تر آن می باشد. در به علت کم بودن حرکت براونی^{۲۹} نانو ذرات در محلول و DW، عدم وجود مانع به دلیل راندمان پائین تولید در محیط باعث کاهش اندازه نانو ذرات تولیدی به خاطر برهمکنش پائین نانو ذرات با یکدیگر می شود [۲۴].

مشاهده می شود UV-Vis همان طور که از نتایج آنالیز دارای SDS محلول کلوئیدی نقره حاوی پایدارکننده بیشترین شدت پیک می باشد که حاکی از بازده بالای تولید UV-Vis نانو ذرات در این محلول می باشد. بر اساس آنالیز SDS > ترتیب بازده تولید نانو ذرات در محلول به صورت می باشد. CTAC > AC > PVP > DW.

علت افزایش بازده محلول های حاوی پایدارکننده نسبت به می تواند به خاطر افزایش چگالی و ویسکوزیته حلال DW باشد که باعث محصور شدن پلاسما در نزدیک سطح توده نقره می شود. این پلاسمای محصور شده به دلیل فشار بالای امواج ضربه ای که ایجاد می کند به فرسایش سطح نقره کمک می کند [۲۳]. البته لازم به ذکر است که افزایش زیاد چگالی و ویسکوزیته نیز خود مانعی بر سر راه عبور پرتو لیزر است و باعث کاهش بازده می گردد. همان طور که در شکل ۵ نیز و CTAC بازده پائین تری نسبت به PVP مشاهده می شود دارد که این به خاطر بالا بودن ویسکوزیته و چگالی SDS می باشد؛ بنابراین افزایش ویسکوزیته و چگالی PVP محلول مقدار بهینه ای دارد. در تحقیقی توسط بایی و همکاران^{۳۰} تأثیر نقره LAL (۰، ۰/۱، و ۰/۴) را روی فرایند (PVP غلظت نشان UV-Vis مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از آنالیز ۰/۴ mM و ۰/۱ mM به PVP داد که با افزایش غلظت باعث افزایش شدت پیک جذبی می شود. علت این افزایش شدت پیک را در پلاسمای محصور شده روی سطح توده

۳-۳- جمع بندی اثر طول موج و دمای محلول در سنتز نانو ذرات نقره

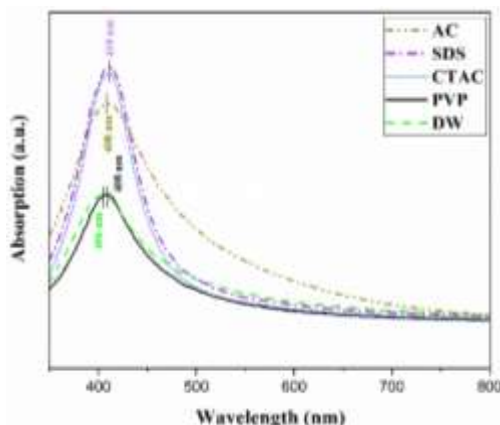
LAL بررسی اثر طول موج روی سنتز نانو ذرات نقره به روش انجام گرفت تا بهترین طول موج برای بررسی های بعدی انتخاب گردد. همچنین بررسی اثر دمای محلول نیز برای سنتز ۵۳۲ در آب nm در طول موج LAL نانو ذرات نقره به روش مقطر در دمای محیط و حمام یخ انجام شد. نتایج حاکی از آن بود که نانو ذرات نقره سنتز شده در دمای محیط دارای بازده بالاتر و اندازه ذرات بزرگ تری نسبت به حمام یخ می باشند. از آنجا که بازده بالای نانو ذرات یکی از است و در بحث اندازه نانو LAL اولویت های مهم روش ذرات نیز هر دو دمای محیط و حمام یخ نانو ذرات در مقیاس نانومتر می باشد، دمای محیط برای بررسی های بعدی انتخاب گردید.

توده نقره در محلول آب مقطر نشان داد که LAL فرایند در ۱۰۰۰۰ AAS ۱۰۶۴ با توجه به نتایج آنالیز nm طول موج ۵۳۲ nm پالس لیزر دارای بازده بالاتری نسبت به طول موج (۱۰۶۴) با ۵۳۲ nm است. همچنین در این طول موج ها یکسان آن ها اندازه نانو ذرات تولید شده SPR توجه به پیک تفاوت UV-Vis توسط این دو روش با توجه به نتایج آنالیز چندانی با یکدیگر ندارند. از طرف دیگر با توجه بررسی های ۱۰۶۴ nm انجام شده اثر خود جذب نانو ذرات در طول موج LAL ۵۳۲ است؛ بنابراین برای فرایند nm کمتر از طول موج ۱۰۶۴ مناسب تر می باشد. پس به عنوان nقره طول موج ۱۰۶۴ و دمای محیط nm پیک نتیجه گیری کلی طول موج به عنوان شرایط بهینه برای بررسی های بعدی در نظر گرفته می شود.

۳-۴- بررسی اثر محلول روی سنتز نانو ذرات نقره UV-Vis ۳-۴-۱- آنالیز

در شکل ۵ طیف های جذبی به دست آمده از محلول های کلوئیدی حاوی نانو ذرات نقره به دست آمده توسط روش AC، ۱۰۶۴ را در محیط های nm در طول موج LAL،

در ادامه آنالیزهای کمی بیان UV-Vis حاصل از آنالیز خواهد شد.



نانو ذرات نقره در محیط‌های مایع UV-Vis شکل (۵): طیف جذبی مختلف.

۳-۴-۲- آنالیز AAS

به منظور بررسی کمی تولید نانو ذرات نقره در محلول‌های AAS مختلف غلظت محلول‌های کلئیدی با اندازه‌گیری مشخص شد. در جدول (۴) غلظت نانو ذرات نقره بر اساس AC، با درصد خطای $\pm 0/5$ برای محلول‌های AAS آنالیز آورده شده است. مطابق جدول SDS و PVP، DW، CTAC، AC، CTAC، (۴) غلظت نانو ذرات نقره برای محلول‌های $23/6$ ، $32/4$ ، $16/5$ ppm به ترتیب برابر با SDS و PVP و DW، $17/6$ و $33/8$ است. محلول‌های مختلف دارای ویژگی‌های نوری متفاوتی هستند که باعث تأثیرپذیری روی برهمکنش پرتو لیزر با هدف می‌شود. غلظت‌های تأیید کننده نتایج حاصل از آنالیز AAS به دست آمده از آنالیز در ارتباط با بازده تولید نانو ذرات نقره در UV-Vis می‌باشد. محلول‌های مختلف

AAS جدول (۴): غلظت نانو ذرات نقره بر اساس نتایج آنالیز

محیط‌های مایع مختلف	(ppm) غلظت
AC	23/6
CTAC	32/4
DW	16/5
PVP	17/6
SDS	33/8

۳-۴-۳- آنالیز DLS

قطعه و ایجاد موج ضربه‌ای روی هدف در غلظت‌های بالاتر دانستند که منجر به تولید نانو ذرات بیشتر می‌شود [۲۳]. PVP را نیز می‌توان DW نسبت به AC بالا بودن میزان شدت پیک با توجه به خواص فیزیکی این دو حلال تحلیل کرد. پرتو لیزر قبل از رسیدن به سطح هدف دارای دو فرآیند بازتابی انعکاس از سطح مشترک هوا - مایع (ضریب شکست) و بازتاب از فصل مشترک سطح مایع - هدف است. با توجه به اینکه تقریباً برابر و جنس هدف نیز DW و AC ضریب شکست توده LAL ثابت است، عامل میزان عبور نور می‌تواند در AC و DW قطعاً تأثیرگذار باشد. با توجه به اینکه عبور نور در به ترتیب برابر با ۱، $0/54559$ است [۲۵]؛ بنابراین فرایند DW به عنوان محیط برهمکنش باعث می‌شود DW در LAL جذب گردد و انرژی لیزر کمتری به DW انرژی لیزر توسط باعث تولید نانو AC در LAL سطح هدف برسد. لذا فرایند ذرات بیشتری می‌شود.

آلومینیوم LAL در تحقیقی توسط مهدیه و همکاران^{۳۱} فرایند 1064 در محیط‌های مختلف مورد nm در طول موج بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از طیف جذبی نشان داد که است که این DW بیشتر از AC پیک جذبی در محیط محققین علت آن را به خاطر در صد عبور نور بالاتر در محیط مربوط دانستند [۲۶]. بیشتر بودن پیک DW نسبت به AC DW نسبت به AC و PVP، CTAC، SDS در SPR مشخصه نیز می‌تواند به دلیل اثر محلول و عامل‌های پوشاننده باشد که باعث تغییر جذب پلاسمون شده است [۲۳]. همچنین عامل دیگر تأثیرگذار روی پیک جذبی یا راندمان تولید نانو ذرات پتانسیل احیای محلول‌های مختلف می‌باشد که در احیای یون‌ها به نانو ذرات فلزی تأثیرگذار است [۲۷].

در تحقیقی توسط جیانفنگ و همکاران^{۳۲} نانو ذرات مس را به روش شیمیایی در مدت زمان‌های مختلف سنتز کردند. را مربوط به UV-Vis آن‌ها عدم وجود پیک جذبی در آنالیز یون‌های مس دانستند که در زمان‌های پایین واکنش (۰، ۱ و از نمونه‌ها پدیدار نشده است. با 4 SPR دقیقه) هیچ پیک نمونه در SPR تکمیل واکنش و احیا یون‌های مس، پیک ظاهر شده است [۲۷]. برای تأیید یا رد نتایج UV-Vis آنالیز

، ب) DW شکل (۶): نمودار آماری اندازه نانو ذرات نقره در الف) و (و) توزیع اندازه ذرات نقره SDS، ه) PVP، د) CTAC، ج) AC در پراتنتز). PDI در محیط‌های مایع مختلف (مقدار

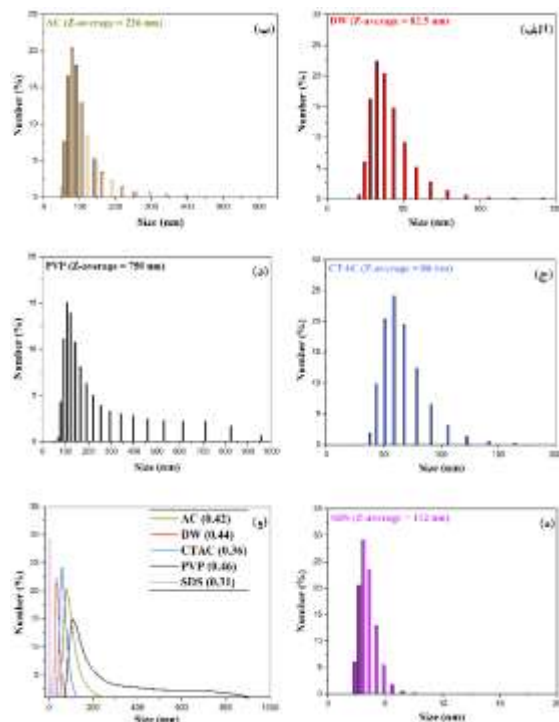
(برای نانو ذرات نقره PDI مقادیر شاخص چند پراکندگی^{۳۵}) ، AC، CTAC، DW در محیط‌های LAL سنتز شده به روش به ترتیب برابر با ۰/۴۴، ۰/۴۲، ۰/۳۶، ۰/۴۶ و SDS و PVP ، نانو PDI ۰/۳۱ می‌باشند (شکل ۴-۷ (و)). با توجه به مقادیر دارای پراکندگی SDS و CTAC ذرات نقره در محلول‌های دارای PVP و AC، DW متوسط^{۳۶} و در محلول‌های پراکندگی گسترده^{۳۷} می‌باشند [۳۰].

HR-TEM، AFM، SEM-FE-۳-۲-۱-۴- آنالیزهای

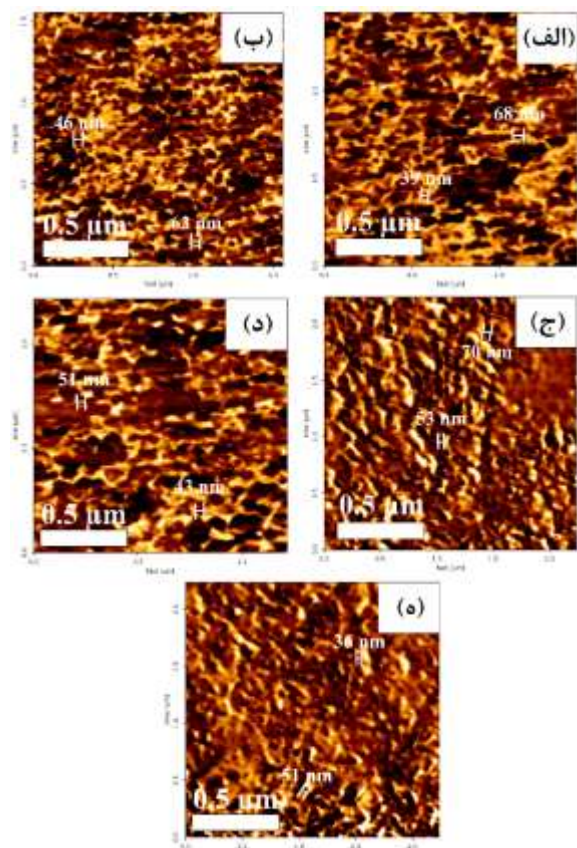
FE-مورفولوژی و اندازه نانو ذرات نقره با استفاده از آنالیز مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر مربوط به نانو SEM، AC، DW در محیط‌های LAL سنتز شده به روش در شکل (۷) نشان داده شده است. SDS، PVP و CTAC نانو ذرات سنتز شده در شکل (۷) با مورفولوژی کروی یا نیمه کروی به صورت روشن در تصاویر مشخص است. در پلوم پلاسمای ایجاد شده مخلوطی از مواد LAL فرآیند فرسایش یافته (نانو ذرات)، فازهای مایع و بخار با فشار موضعی بالا است. تفاوت بین فشار مایع و بخار محیط در مرز پلوم پلاسمای به اضافه امواج ضربه‌ای ناشی از برخورد پرتو لیزر با توده ماده باعث ایجاد نانو ذرات کروی مانند می‌شود [۳۱].

بارهای سطحی نانو ذرات نقره در محیط‌های مایع مختلف تغییر می‌کند و منجر به برهمکنش‌های متفاوتی بین نانو ذرات می‌شود. برای نمونه آب مقطر در شکل ۷ الف) تجمع بین نانو ذرات رخ داده است. در نمونه استون به دلیل گشتاور دوقطبی زیاد مولکول‌های استون در اطراف نانو ذرات مانع از تجمع آن‌ها شده است. به عبارتی عواملی مانند گشتاور دوقطبی و ویسکوزیته حلال به عنوان عواملی مهم برای جلوگیری از تجمع بین نانو ذرات طبق نظر محققین در نظر گرفته شده‌اند [۳۲]. گشتاور دوقطبی مولکول‌های حلال برهمکنش الکترواستاتیکی را افزایش می‌دهند و یک لایه

در LAL توزیع اندازه نانو ذرات نقره سنتز شده به روش با استفاده از SDS و PVP، CTAC، AC، DW محیط‌های مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نمودار آماری DLS آنالیز LAL و توزیع اندازه ذرات نانو ذرات نقره سنتز شده به روش در محیط‌های مختلف به ترتیب در شکل‌های ۶ (الف - ه) و ۶Z - (و) آورده شده است. قطر متوسط نانو ذرات نقره^{۳۳} (SDS، PVP، CTAC، AC، DW میانگین) در محلول‌های به ترتیب برابر با ۸۲/۵، ۲۲۶، ۸۶، ۷۵۰ و ۱۱۲ نانومتر بود. این نتایج به خوبی تأثیر محلول سورفکتانت را بر اندازه هیدرودینامیکی نانو ذرات نشان می‌دهد. علت تفاوت نتایج قطر DLS در این است که در آنالیز UV-Vis با آنالیز DLS هیدرودینامیکی نانو ذرات اندازه‌گیری می‌شود و از طرف دیگر اندازه‌گیری ذرات بزرگ‌تر بر اندازه ذرات کوچک‌تر غالب است. در واقع، تقریب ریلی^{۳۴} می‌تواند نشان دهد که قطر ذره). D است (D^۶ شدت پراکندگی متناسب با به‌عنوان مثال، اگر دو ذره را در نظر بگیریم که قطر یک ذره بیانگر این D^۶ برابر بزرگ‌تر از ذره دیگر باشد، فاکتور خواهد بود که بزرگ‌ترین ذره می‌تواند ۱۰^۶ برابر نور بیشتری را در مقایسه با کوچک‌ترین ذره پراکنده کند. از طرف دیگر نوری را که توسط ذرات بزرگ‌تر پراکنده می‌شوند می‌توانند نور پراکنده شده از ذرات کوچک‌تر را پنهان کنند [۲۸-۲۹]؛ بنابراین، اندازه نانو ذرات به دست آمده توسط تجزیه و تحلیل بزرگ‌تر از اندازه واقعی آن‌ها است. DLS.



باشد. همان طور که در شکل ۸ (الف) مشخص است به دلیل نبود هیچ گونه عامل محافظت کننده‌ای در آب مقطر، نانو ذرات بیشتر تمایل دارند به یکدیگر متصل شوند.

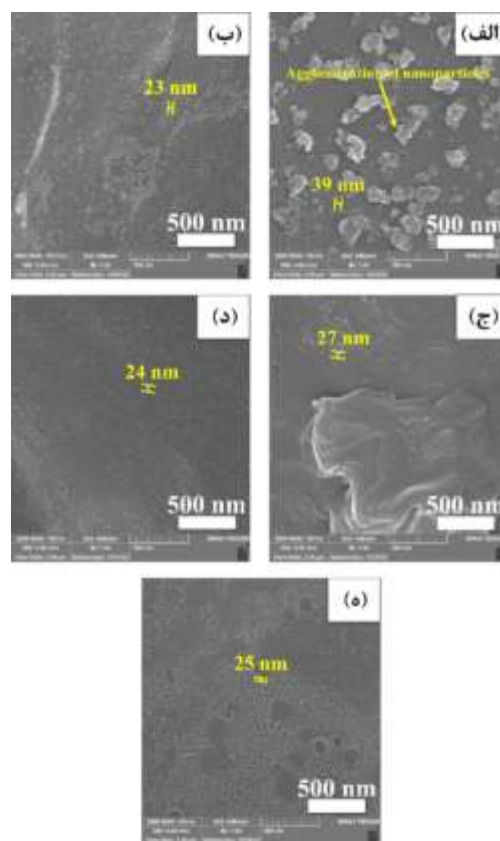


شکل ۸: تصاویر AFM از نانو ذرات نقره سنتز شده به روش LAL (الف) در محیط‌های مختلف (ب، ج، د، ه) در محیط‌های الف) AC، ب) DW، ج) CTAC، د) PVP، ه) SDS.

به منظور بررسی‌های بیشتر جهت بررسی اندازه نانو ذرات و HR-TEM فازهای تشکیل شده به ترتیب از آنالیزهای استفاده شد. بدین منظور نانو ذرات سنتز شده در XRD برای ادامه بررسی‌ها انتخاب گردید. از آنجا که AC محلول AC اندازه نانو ذرات سنتز شده در محدوده نانومتری بودند و به عنوان یک حلال غیرآبی دارای نتایج قابل قبولی بود به خاطر وجود زنجیره‌های AC انتخاب گردید. علاوه بر این هیدروکربنی می‌تواند مانع از اکسیداسیون و تجمع نانو ذرات شود و به عنوان یک حلال مناسب و بدون پایدارکننده مورد استفاده قرار گیرد [۱]. LAL خارجی دیگر در فرایند

الکتریکی دوگانه قوی در سطح نانو ذرات ایجاد می‌کنند. به همین دلیل، در استون به خاطر گشتاور دو قطبی بیشتر از آب (حدوداً ۱/۵ برابر) باعث ایجاد دفعه بین نانو ذرات شده و از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌کند.

که به ترتیب در SDS، PVP و CTAC در نمونه‌های شکل‌های ۷ (ج، د و ه) نشان داده شده‌اند، به دلیل پایداری الکترواستاتیکی و فضایی ایجاد شده بین نانو ذرات نقره، از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌شود.

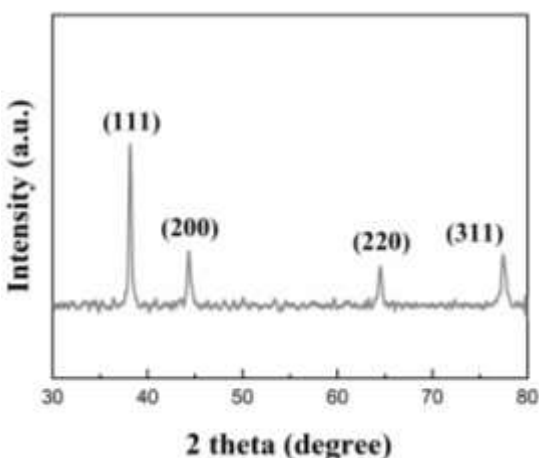


شکل ۷: تصاویر FE-SEM از نانو ذرات نقره سنتز شده به روش LAL (الف) در محیط‌های الف) AC، ب) DW، ج) CTAC، د) PVP، ه) SDS.

یک روش برای مطالعه مورفولوژی و اندازه نانو ذرات AFM از نانو ذرات نقره است. شکل ۸ (الف - ه) تصاویر AFM، AC، DW را در محیط‌های LAL سنتز شده به روش نشان می‌دهد. تصاویر SDS، PVP و CTAC می‌دهد که ذرات دارای ابعاد نانومتری با مورفولوژی کروی یا شبه کروی می‌باشند. افزایش اندازه نانو ذرات می‌تواند به دلیل در کنار هم قرار گرفتن نانو ذرات روی بستر سیلیکونی

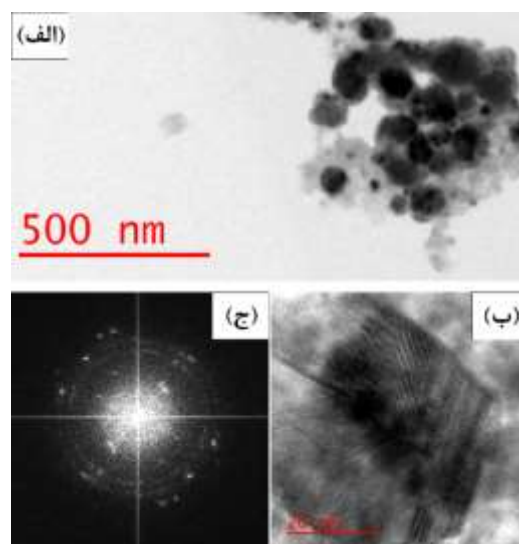
هستند (۰۷۱۷-۰۸۷-FCC-۲۲۰) و (۳۱۱) نقره با ساختار FCC (۰۱). این پیک‌ها مشخصه تشکیل فاز نقره خالص بدون اکسید یا سایر فازهای ناخالصی را تأیید می‌کند. عدم وجود پیک‌های اکسیدی و ناخالصی بیانگر این است که استون محیط مناسبی برای سنتز نانو ذرات نقره می‌باشد. این پایداری در برابر اکسیداسیون احتمالاً ناشی از وجود لایه کربنی در سطح نانو ذرات است. در طول سنتز نانو ذرات، هسته‌های نقره می‌توانند با اتم‌های کربن موجود در پیوند برقرار کنند. به طوری که نانو ذرات سنتز شده AC توسط یک لایه جذب شده از کربن پوشیده می‌شوند [۳۳]. اندازه بلورک‌های ۴۰ نانو ذرات نقره با استفاده از رابطه دبی K شرر مطابق رابطه ۱ محاسبه شد [۳۴]. در این رابطه $\theta = 0.9 = \frac{K}{\lambda}$ فاكتور شكلی، λ طول موج پرتو ایکس (معادل β پهناي کامل در نصف حداکثری پیک پراش زاویه مربوط به پیک پراش می‌باشد. اندازه بلورک‌های θ و ۴۴ nm نانو ذرات نقره محاسبه شده از رابطه ۱ برابر با می‌باشد. اندازه بلورک‌های حاصل شده نانو ساختار بودن نانو ذرات را تأیید می‌کند؛ بنابراین با توجه به نتایج حاصل نانو ذرات نقره سنتز شده عاری از اکسید و XRD شده از ناخالصی و با ساختار نانو می‌باشند که نشان می‌دهد محلول استون محیطی مناسب برای سنتز نانو ذرات نقره است.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{رابطه (۱)}$$



LAL نانو ذرات نقره سنتز شده به روش XRD شکل (۱۰): الگوی در محلول استون.

به منظور اطمینان از اندازه و مورفولوژی نانو ذرات نقره در استفاده شد (شکل ۹). در HR-TEM از آنالیز AC محلول نشان می‌دهد که نانو ذرات HR-TEM شکل ۹ (الف) تصویر ۶۵ هستند. در شکل nm تقریباً کروی با میانگین اندازه ذرات ۹ (ب) و (ج) به ترتیب تصویر با وضوح بالا از یک نانو ذره (مربوط به آن نشان داده FFT نقره و تبدیل فوریه سریع^{۳۸}) برای درک بهتر صفحات نانو ذرات FFT شده است. تصویر نقره با توجه به پرتو الکترونی مورد استفاده قرار گرفت. فاصله nm ۰/۲۴، صفحات اندازه گیری شده برای این نانو ذره ۰/۱۲ بود که این nm ۰/۱۴ و nm ۰/۲۱، اندازه گیری‌ها به ترتیب مطابق با صفحات کریستالی [۱۱۱]، [۲۰۰]، [۲۲۰]، [۳۱۱] و [۲۲۲] نقره با ساختار کریستالی می‌باشد. FCC مکعبی وجوه مرکزدار^{۳۹})



nm از نانو ذرات نقره با مقیاس HR-TEM شکل (۹): (الف) تصویر ۲۰ و nm از یک نانو ذره نقره با مقیاس HR-TEM ۵۰۰، (ب) تصویر مربوط به تصویر (ب) FFT. (ج) تصویر

XRD-۴-۵- آنالیز

LAL به روش AC آنالیز فازی نانو ذرات نقره تهیه شده در مورد بررسی قرار گرفت. الگوهای XRD با استفاده از آنالیز در محلول LAL نانو ذرات نقره سنتز شده به روش XRD در شکل ۱۰ نشان داده شده است. برای نانو ذرات نقره AC مطابق شکل ۱۰ پیک‌های ظاهر شده در $0.44/0.38$ ، $0.64/0.57$ و $0.77/0.55$ به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)،

in consumer products", *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 411, pp. 5023-5031, 2019.

[5] F. Mafune, J. Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow & H. Sawabe, "Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation", *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 35, pp. 8333-8337, 2000.

[6] H. H. Rashed & M. Wahid, "Examination of Silver Nanoparticles Formation by Laser Ablation in Organic Liquids", *International Journal of Nanoelectronics & Materials*, vol. 12, no. 3, 2019.

[7] A. O. Kucherik & et al., "Cavitation-Free Continuous-Wave Laser Ablation from a Solid Target to Synthesize Low-Size-Dispersed Gold Nanoparticles", *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 9, pp. 1185-1191, 2017.

[8] C. G. Moura & et al., "Effects of laser fluence and liquid media on preparation of small Ag nanoparticles by laser ablation in liquid", *Optics & Laser Technology*, vol. 97, pp. 20-28, 2017.

[9] R. Zakaria, M. Mahbub & C. Lim, "Studies of Surface Plasmon Resonance Effect on Different Metallic Layers of Silver (Ag) and Copper (Cu) with Molybdenum Trioxide (MoO₃) for Formaldehyde Sensor", *Results in Optics*, p. 100374, 2023.

[10] C.-H. Tsai, S.-Y. Chen, J.-M. Song, I.-G. Chen, and H.-Y. Lee, "Thermal stability of Cu@ Ag core-shell nanoparticles", *Corrosion Science*, vol. 74, pp. 123-129, 2013.

[11] W. T. Osowiecki, X. Ye, P. Satish, K. C. Bustillo, E. L. Clark & A. P. Alivisatos, "Tailoring morphology of Cu-Ag nanocrescents and core-shell nanocrystals guided by a thermodynamic model", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 27, pp. 69-85, 2018.

[12] S. Tan, X. Zu, G. Yi & X. Liu, "Synthesis of highly environmental stable copper-silver core-shell nanoparticles for direct writing flexible electronics", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, pp. 15899-15906, 2017.

[13] A. Hamad, L. Li, Z. Liu, X. L. Zhong & T. Wang, "Picosecond laser generation of Ag-TiO₂ nanoparticles with reduced energy gap by ablation in ice water and their antibacterial activities", *Applied Physics A*, vol. 119, pp. 1387-1396, 2015.

[14] A. H. Hamad, "Nanosecond laser generation of silver nanoparticles in ice water", *Chemical Physics Letters*, vol. 755, p. 137782, 2020.

۴- نتیجه گیری

Nd:YAG با استفاده از لیزر LAL نانو ذرات نقره به روش نانوتایه در دماها، طول موج ها و محیط های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. اندازه و بازده نانو ذرات سنتز شده به دمای محلول، طول موج لیزر، محیط سنتز و تعداد پالس های نشان داد AAS و UV-Vis لیزر بستگی دارد. نتایج آنالیزهای در دمای محیط، LAL که سنتز نانو ذرات نقره به روش دارای بالاترین بازده SDS ۱۰۶۴ و محیط nm طول موج برای محیط های سنتز DLS می باشد. اندازه گیری های آنالیز مختلف نمایانگر قطر هیدرودینامیکی مختلف نانو ذرات بود که پوشش زنجیره ها و ترکیبات محلول در اطراف نانو ذرات AFM و FE-SEM منجر به این پدیده شده بودند. تصاویر نیز نشان دادند که در محیط آب مقطر به دلیل نبود محافظ مناسب منجر به تجمع نانو ذرات می شود. اندازه ذرات و به XRD و آنالیز TEM بلورک های به دست آمده از تصویر ۴۴ بود. همچنین ۶۵ nm و nm ترتیب نشان دهنده اندازه حاکی از تشکیل نانو ذرات خالص و XRD الگوهای پراش بدون هر گونه اکسید و ناخالصی بود.

۵- مراجع

[1] E. A. Ganash, "Synthesis of silver nanoparticles using pulsed laser ablation in liquid: a review", *Laser Physics Letters*, vol. 20, no. 1, p. 013001, 2022.

[2] A. M. Ondieki & et al., "Fabrication of surface-enhanced Raman spectroscopy substrates using silver nanoparticles produced by laser ablation in liquids", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, p. 122694, 2023.

[3] E. Fazio & et al., "Nanoparticles engineering by pulsed laser ablation in liquids: Concepts and applications", *Nanomaterials*, vol. 10, no. 11, p. 2317, 2020.

[4] M. L. Soriano, C. Ruiz-Palomero & M. Valcárcel, "Ionic-liquid-based microextraction method for the determination of silver nanoparticles

[26] M. H. Mahdih & B. Fattahi, "Size properties of colloidal nanoparticles produced by nanosecond pulsed laser ablation and studying the effects of liquid medium and laser fluence", *Applied surface science*, vol. 329, pp. 47-57, 2015.

[27] Y. Jianfeng, Z. Guisheng, H. Anming & Y. N. Zhou, "Preparation of PVP coated Cu NPs and the application for low-temperature bonding", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 40, pp. 15981-15986, 2011.

[28] A. Letzel, B. Gokce, A. Menzel, A. Plech & S. Barcikowski, "Primary particle diameter differentiation and bimodality identification by five analytical methods using gold nanoparticle size distributions synthesized by pulsed laser ablation in liquids", *Applied Surface Science*, vol. 435, pp. 743-751, 2018.

[29] R. G. Nikov, N. Nedyalkov & D. Karashanova, "Laser ablation of Ni in the presence of external magnetic field: Selection of micro-sized particles", *Applied Surface Science*, vol. 518, p. 146211, 2020.

[30] "Materials Talks, Polydispersity – what does it mean for DLS and chromatography?, malvern analytical, <https://www.materials-talks.com/polydispersity-what-does-it-mean-for-dls-and-chromatography/>, [plasmatur/img001.jpg](https://www.plasmatur.com/img001.jpg), Last modified: 23 October 2017".

[31] N. F. V. Borrero, J. M. C. da Silva Filho, V. A. Ermakov & F. C. Marques, "Silver nanoparticles produced by laser ablation for a study on the effect of SERS with low laser power on N719 dye and Rhodamine-B", *MRS Advances*, vol. 4, no. 11-12, pp. 723-731, 2019.

[32] D. Oseguera-Galindo, A. Martinez-Benitez, A. Chavez-Chavez, G. Gomez-Rosas, A. Perez-Centeno & M. Santana-Aranda, "Effects of the confining solvent on the size distribution of silver NPs by laser ablation", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, pp. 1-6, 2012.

[33] P. H. Megat Abdul Hedei, S. K. Alsaee, A. F. Omar, U. Hashim & N. H. Mohd Kaus, "Spectral aging of gold and silver nanoparticles synthesized by laser ablation in liquids", *Journal of Nanophotonics*, vol. 13, no. 2, pp. 020502-020502, 2019.

[34] H. Naderi-Samani, R. S. Razavi, M. R. Loghman-Estarki & M. Ramazani, "The effects of organoclay on the morphology and mechanical properties of PAI/clay nanocomposites coatings prepared by the ultrasonication assisted process",

[15] K. A. Elsayed, H. Imam, M. Ahmed & R. Ramadan, "Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid", *Optics & Laser Technology*, vol. 45, pp. 495-502, 2013.

[16] P. Chewchinda, T. Tsuge, H. Funakubo, O. Odawara & H. Wada, "Laser wavelength effect on size and morphology of silicon nanoparticles prepared by laser ablation in liquid", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 2R, p. 025001, 2013.

[17] M. J. Haider & M. S. Mahdi, "Effect of laser wavelengths on the silver nanoparticles size prepared by PLAL", *Engineering and Technology Journal*, vol. 34, no. 7, pp. 1324-1334, 2016.

[18] L. Torrisi and A. Torrisi, "Laser ablation parameters influencing gold nanoparticle synthesis in water", *Radiation Effects and Defects in solids*, vol. 173, no. 9-10, pp. 729-739, 2018.

[19] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe & M. Tsuji, "Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size", *Applied surface science*, vol. 202, no. 1-2, pp. 80-85, 2002.

[20] J. W. Strutt, "LVIII. On the scattering of light by small particles", *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 41, no. 275, pp. 447-454, 1871.

[21] A. Wazeer, A. Das, A. Sinha & A. Karmakar, "Nanomaterials synthesis via laser ablation in liquid :a review", *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*, vol. 104, no. 1, pp. 413-426, 2023.

[22] R. Tilaki, A. Iraj Zad & S. Mahdavi, "Stability, size and optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in different carrier media", *Applied Physics A*, vol. 84, pp. 215-219, 2006.

[23] R. Baiee, Z. Liu & L. Li, "Understanding the stability and durability of laser-generated Ag nanoparticles and effects on their antibacterial activities", *Advances in Natural Sciences : Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, no. 3, p. 035001, 2019.

[24] S. Petrović & et al., "Agglomeration in core-shell structure of CuAg nanoparticles synthesized by the laser ablation of Cu target in aqueous solutions", *Journal of Optics*, vol. 17, no. 2, p. 025402, 2015.

[25] R. R. John, "CRC handbook of Chemistry and Physics", ed: CRC Press Boca Raton, FL, 2019.

بررسی رفتار خوردگی و تریبولوژی در پوشش اکسیدی
پلاسمای الکترولیتی اعمالی بر سطح استکان تاپیت
آلومینیومی

Ultrasonics Sonochemistry, vol. 38, pp. 306-316, 2017.

۶- پی نوشت

سعید صفری^{۱*}، اسمعیل احمدی^۲
۱- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم
شریف، تهران، ایران.
اداره مهندسی مونتاژ موتور، شرکت ایران خودرو، تهران، ایران)
۲- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی
اصفهان، اصفهان، ایران.
اداره مهندسی مونتاژ موتور، شرکت ایران خودرو، تهران، ایران)
۳- کارشناسی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد
تهران غرب، تهران، ایران.
* Saeed.safari25@sharif.ir

- [1] Antibacterial
- [2] Conductive Ink
- [3] Laser Ablation in Liquid
- [4] Bulk
- [5] Acetone
- [6] Cetyl Trimethyl Ammonium Chloride
- [7] Sodium Dodecyl Sulfate
- [8] Poly Vinyl Pyrrolidone
- [9] Distilled Water
- [10] Mafune et al
- [11] Ice Bath
- [12] Ultraviolet-Visible Spectroscopy
- [13] Field emission scanning electron microscopy

چکیده

در این مقاله به بررسی اثر اندازه در آزمون فشار به کمک مدل ترکیبی هیل- تیلور پرداخته شده است. در این پژوهش، ابتدا پوشش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی بر روی سطح استکان تاپیت آلومینیومی ایجاد شده بر روی تریبولوژی و خوردگی آن در شرایط کاری مختلف بررسی شد. نتایج حاصل از مطالعات فازی نشان می‌دهد که پوشش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی می‌تواند به بهبود خواص تریبولوژی و کاهش خوردگی منجر شود. همچنین، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و آنالیز الیاز آلومینیوم، تغییرات مورفولوژیکی پوشش در طول زمان بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که پوشش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی می‌تواند به بهبود خواص تریبولوژی و کاهش خوردگی منجر شود. همچنین، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و آنالیز الیاز آلومینیوم، تغییرات مورفولوژیکی پوشش در طول زمان بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که پوشش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی می‌تواند به بهبود خواص تریبولوژی و کاهش خوردگی منجر شود.

- [14] Atomic Force Microscopy دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۱۷
- [15] Bruker پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۲۴
- [16] High Resolution-Transmission Electron Microscopy کلید واژگان: اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی، الیاز آلومینیوم، استکان تاپیت، مقاومت به خوردگی، مقاومت به سایش.
- [17] Field Electron and Ion Microscopy
- [18] Dynamic Light Scattering
- [19] Atomic Absorption Spectroscopy
- [20] X-Ray Diffraction
- [21] Aseware
- [22] Surface Plasmon Resonance
- [23] Mie theory
- [24] Plasma Plume
- [25] Hamad et al
- [26] Haider et al
- [27] Rayleigh
- [28] Tsuji et al
- [29] Brownian Motion
- [30] Baiee et al
- [31] Mahdih et al
- [32] Jianfeng et al
- [33] Z-average
- [34] Rayleigh approximation
- [35] Polydispersity Index
- [36] Moderately Polydisperse
- [37] Broad Polydisperse
- [38] Fast Fourier Transform
- [39] Face Centered Cubic
- [40] Crystallite

Investigation on Corrosion and Tribological Behaviour of Plasma Electrolytic Oxidation Coating Formed on Aluminium Hydraulic Tappet

Saeed Safari^{1*}, Esmail Ahmadi², Hossein Safari³
1- M. Sc., Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran. (Engine Assembly Engineering Division, Iran Khodro Co, Tehran, Iran).
2- M. Sc., Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran. (Engine Assembly Engineering Division, Iran Khodro Co, Tehran, Iran).
3- B. Sc., Department of Mechanical Engineering, Islamic Azad University (West Tehran Branch), Tehran, Iran.
* Saeed.safari25@sharif.ir

Article

Information

Original
Research Paper
Doi:

Abstract

Recently, the consumption of non-ferrous alloys has increased significantly in the automotive

– شماره دوم – تابستان ۱۴۰۳ (شماره پیاپی ۶۹)، صص. ۷۳-۶۳

مجله علمی پژوهشی

نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac

Keywords:

Plasma
Electrolytic
Oxidation
Aluminum Alloy
Hydraulic Tappet
Corrosion
Resistance
Wear Resistance.

industry due to their desirable properties, but according to the working conditions of car engine, it is necessary to apply coating to protect the surfaces and extend the lifetime of the car engine compartments. In this study, firstly, electrolytic plasma oxidation (PEO) is coated on the surface of the aluminium hydraulic tappet which is always in contact with the camshaft lobes, and then the metallurgical properties of the coating formed on the substrate in silicate and aluminate electrolytes are investigated. The results of the phase studies indicate that during the coating process, phases such as $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are created on the surface, moreover the plasma electrolytic oxidation coating resists against corrosion and wear strongly because of its favourable properties and quality. Compared to an uncoated sample, the corrosion rate and wear rate of coatings created in silicate and aluminate electrolytes decrease by 19 and 22 times, respectively, and by 6 and 9 times, respectively. Finally, the microscopic analysis reveals that the average diameter of the porosities in PEO coating formed in the silicate electrolyte is larger than that of coating generated aluminate electrolyte.

نتایج تحقیقاتی که پیش تر توسط محققین انجام شده است بر روی PEO نشان می دهد که فرآیند پوشش دهی به روش زیر لایه آلومینیومی عموماً در الکترولیت های سیلیکاتی، آلومیناتی و فسفاتی انجام می شود [۱۶-۱۷]. همچنین به منظور افزایش هدایت الکتریکی KOH افزودنی هایی نظیر برای یکنواختی هر چه بیشتر پوشش به NaF و pH و تنظیم الکترولیت اضافه می شوند [۱۸]. علاوه بر نوع الکترولیت، غلظت و افزودنی های موجود در آن، پارامترهای عملیاتی نظیر چگالی جریان، شکل موج، تابع کار، فرکانس نیز بر کیفیت پوشش اثر می گذارد که نتیجه پژوهش های گذشته نشان می دهد استفاده از جریان پالسی منجر به ایجاد فاز می شود که باعث بهبود چسبندگی پوشش می شود γ Al_2O_3 و قطر متوسط تخلخل ها در فرکانس ۵۰ هرتز و تابع کار ۵۰٪ در یک حالت نسبتاً بهینه قرار می گیرد [۲۱-۱۹]. فاقد عیب در PEO هدف این پژوهش، اعمال پوشش الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی بر روی زیر لایه و سپس بررسی خواص و کیفیت پوشش می باشد از جمله پارامترهای مورد بررسی می توان به مکانیزم و نحوه ایجاد پوشش، مطالعات فازی، خواص خوردگی و سایشی اشاره کرد.

۲- مواد و روش تحقیق

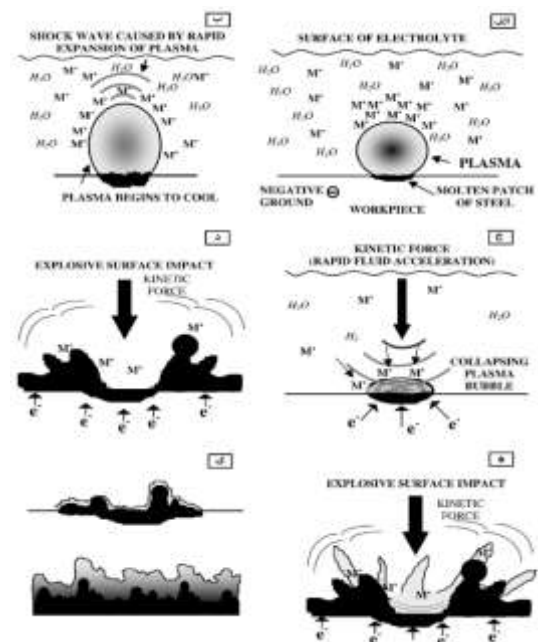
اعمالی بر PEO در این پژوهش بررسی ویژگی های پوشش AA5052 روی زیر لایه آلومینیومی از آلیاژ آلومینیوم به عنوان زیر لایه استفاده می شود که ترکیب شیمیایی این آلیاژ در جدول (۱) قابل ملاحظه می باشد.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیوم مورد استفاده در این پژوهش.

عناصر آلیاژی	Mg	Fe	Cr	Si	Ca	Zn	Al
درصد	۲/۲۲	۰/۳۴	۰/۱۶	۰/۰۸	۰/۰۴	۰/۰۱	بقیه

۴۰× زیر لایه های با ضخامت ۲/۵ میلی متر، ابتدا در ابعاد ۲۰ میلی متر برش داده می شوند و پس از آماده سازی اولیه و چربی گیری توسط استون، آماده پوشش دهی می شوند. در این پژوهش برای اعمال پوشش پلاسمای الکترولیتی از دو

در شکل (۳) شماتیکی از مکانیزم فرآیند اکسیداسیون گوپتا پیشنهاد گردیده، پلاسمای الکترولیتی که توسط آورده شده است. در ابتدای فرآیند با گذشت زمان، ولتاژ به شکل قابل توجهی به دلیل احاطه شدن سطح توسط لایه ای از محصولات گازی، به صورت خطی افزایش می یابد و ای پیوسته از گاز با بعد از اینکه الکترود کاملاً توسط لایه هدایت الکتریکی پایین، پوشیده شد. تقریباً تمام ولتاژ سل الکترولیز در این لایه نازک عایق و نزدیک الکترود متمرکز می شود. در نتیجه، در این ناحیه شدت میدان الکتریکی به رسد و هنگامی که مقادیر در حدود 10^7 ولت بر متر می یابد، میدان الکتریکی ایجاد شده تا این حد افزایش های گازی یونیزه شده و تخلیه پلاسمایی انجام حباب خواهد شد که می تواند موجب ذوب موضعی در سطح زیر لایه گردد که در ادامه با تماس با الکترولیت سرد، سریعاً منجمد می شود و منجر به ایجاد پوشش پلاسمای الکترولیتی شود. پوشش های پلاسمای الکترولیتی از بر روی سطح می ۲ لایه اصلی تشکیل شده است. لایه متخلخل خارجی که دارای تخلخل بوده و کانال های تخلیه در آن قابل رؤیت می باشد و لایه کاملاً فشرده و چگال داخلی که بر روی سطح ایجاد می شود [۱۵-۱۳].



شکل (۳): مکانیزم فرآیند اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی [۱۲].

الکترولیت پایه سیلیکاتی و آلومیناتی استفاده می شود که اجزای تشکیل دهنده آن در جدول (۲) آورده شده است.

جدول (۲): ترکیب شیمیایی الکترولیت های سیلیکاتی و آلومیناتی.

		g/lit (ترکیب شیمیایی)			
		Na ₂ SiO ₃	NaAlO ₂	KOH	NaF
سیلیکاتی	نوع	۱۰	۰	۲	۱/۵
آلومیناتی	الکترولیت	۰	۱۰	۲	۱/۵

و در ادامه فرآیند پوشش دهی تحت جریان ثابت (۴۵۰) با شکل پالس مربعی و چرخه کار ۵۰ mA/cm² در مدت زمان ۸/۵ دقیقه بر روی Hz درصد و با فرکانس ۵۰ سطح انجام می شود لازم به ذکر است ولتاژ در هر ثانیه توسط دستگاه ثبت می شود تا در انتها منحنی ولتاژ بر حسب زمان فرآیند پوشش دهی پلاسمای الکترولیتی رسم شود. برای مشخصه یابی و بررسی کیفیت و خواص پوشش، ابتدا ضخامت پوشش به روش غیر مخرب و با استفاده از Dual Scope MP40 مدل Fisher دستگاه ضخامت سنج اندازه گیری می شود و در ادامه جهت مطالعات فازی و بررسی فازهای تشکیل شده از آزمون پراش اشعه ایکس با استفاده از XRD استفاده می شود برای این منظور آزمون بر روی نمونه ها انجام می شود Philips-XRG3100 دستگاه به علاوه جهت بررسی رفتار خوردگی و اندازه گیری میزان سرعت خوردگی و مقاومت الکتریکی پوشش از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده می شود به نحوی که این آزمون در نمونه ی فاقد و دارای پوشش پلاسمای الکترولیتی (شبه ساز آب دریا) با استفاده NaCl در محلول ۳/۵٪ وزنی انجام می شود و Autolab PGSTAT 302N از دستگاه آزمایش سایش به جهت بررسی خواص سایشی نمونه مطابق (تحت نیروی ۱۰ نیوتون و ASTM G99 با اسهتا ندارد انجام WTC 02 مسافت ۵۰۰ متر) با استفاده از دستگاه گرفت و در نهایت برای بررسی مورفولوژی و شکل پوشش ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل PEO EDS که مجهز به سیستم آنالیز MIRA3 TESCAN-XMU می باشد، استفاده می شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اندازه گیری ضخامت پوشش

بر روی زیر لایه آلومینیومی شده تشکیل ضخامت پوشش در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی تحت پارامترهای عملیاتی مذکور در مدت زمان ۸/۵ دقیقه در جدول (۳) آورده شده است همان طور که ملاحظه می شود ضخامت پوشش در بخش های مختلف نمونه تقریباً یکسان و برابر اعمالی در PEO می باشد به علاوه ضخامت پوشش الکترولیت سیلیکاتی نسبت به الکترولیت آلومیناتی بیشتر می باشد.

لازم به ذکر است استفاده از روش غیر مخرب برای تا زمانی که ضخامت PEO اندازه گیری ضخامت پوشش های ۴۰ باشد، مشکلی نداشته و اعداد μm پوشش ها کمتر از گزارش شده قابل استناد می باشند اما چنانچه ضخامت پوشش ۴۰ بیشتر باشد استفاده از این روش به دلیل خطای μm از زیادی که دارد منطقی نیست [۲۲].

در الکترولیت های مختلف PEO جدول (۳): ضخامت پوشش

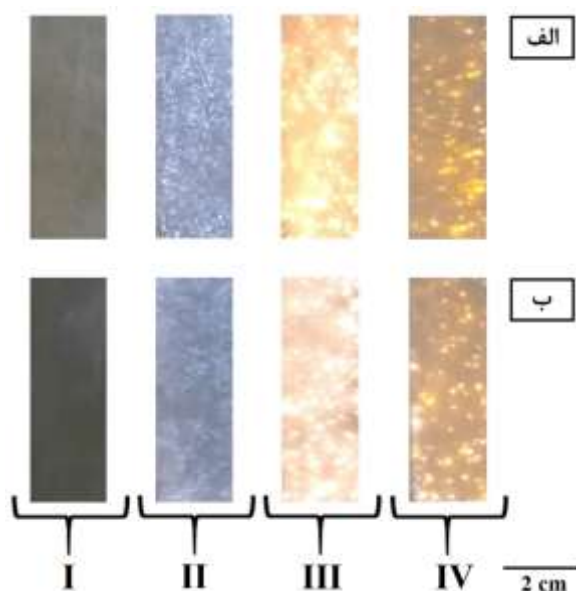
نوع الکترولیت	(μm) میانگین ضخامت پوشش
الکترولیت سیلیکاتی	$15/33 \pm 0/27$
الکترولیت آلومیناتی	$13/83 \pm 0/16$

PEO در فرآیند t-3V-2- بررسی منحنی

شکل (۳) منحنی های ولتاژ - زمان نمونه های پوشش دهی شده در الکترولیت پایه سیلیکاتی و آلومیناتی تحت چگالی به همراه خطوط راهنمای ۴۵۰ mA/cm² جریان ثابت جداکننده ی مراحل مختلف آورده شده است. در مرحله ی اول، ولتاژ به صورت خطی با شیب زیاد با زمان تغییر می کند اما جرقه ای در این مرحله بر روی سطح نمونه ایجاد نمی شود. شیب بسیار زیاد منحنی در مرحله ی اول با دو پدیده قابل توجه است، نخست انحلال زیر لایه که سبب ایجاد یک لایه ی غیرفعال بر روی سطح می شود و از هدایت الکتریکی پایینی برخوردار می باشد و دوم اینکه در این مرحله حجم زیادی گاز آزاد می شود که مقداری از آن

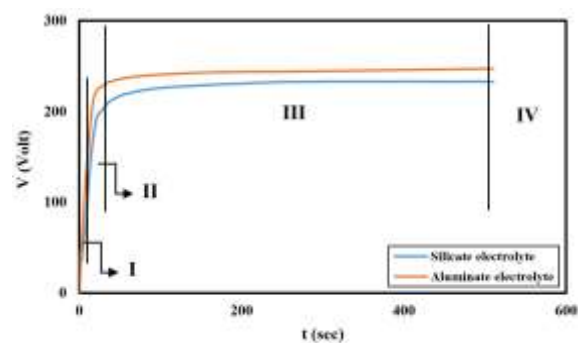
چگالی جریان در فرآیند جریان ثابت، مقدار ولتاژ به نحو قابل توجهی افزایش می‌یافت.

در این پژوهش، تقریباً به محض ورود به مرحله چهارم فرآیند متوقف می‌شود اما به طور کلی در مرحله‌ی چهارم تنها تعداد کمی جرقه با اندازه بزرگ و انرژی زیاد بر روی سطح نمونه و در مکان‌های مرجح و خاص زده می‌شود که انرژی زیاد این جرقه‌ها می‌تواند کیفیت پوشش را دستخوش تغییر قرار داده و خسارت‌های برگشت‌ناپذیری را به پوشش وارد کند از این رو همان‌طور که ذکر گردید، سعی می‌شود فرآیند پوشش‌دهی وارد این مرحله نشود. به علاوه پس از گذشت زمان‌های طولانی ولتاژ افت پیدا می‌کند و اصطلاحاً وارد منطقه رژیم آرام می‌شود گفته می‌شود در این مرحله حل شده PEO بخشی از پوشش اکسیدی حاصل از فرآیند در شکل (۴) و سبب افت هدایت الکترولیت می‌گردد. PEO تصاویر میکروسکوپی از سطح نمونه در خلال فرآیند طی گذر از مراحل مختلف آورده شده است که به نحوی مکمل توضیحات ارائه شده می‌باشد [۲۳].



شکل (۴): تصویر میکروسکوپی از سطح نمونه حین انجام فرآیند (الف) در الکترولیت سیلیکاتی (ب) در الکترولیت آلومیناتی. PEO (مرحله دوم) ایجاد جرقه‌های ریز (II) مرحله اول (آزاد شدن گاز)، I (مرحله سوم) تغییر رنگ جرقه‌ها و افزایش اندازه III (روی سطح)، (مرحله چهارم) ایجاد جرقه در مکان مرجح (IV) (ها) و

جذب سطح آند می‌گردد. حال وجود این دو لایه با هدایت الکتریکی بسیار پایین سبب می‌شود برای ثابت ماندن چگالی جریان، ولتاژ به سرعت بالا رود. در مرحله دوم فرآیند همچنان ولتاژ به صورت خطی با زمان افزایش می‌یابد اما از شیب این تغییرات اندکی کاسته می‌شود در این مرحله که ولتاژ شروع آن به ولتاژ شکست معروف است، جرقه‌های سفید رنگ و بسیار ریز بر روی سطح نمونه دیده می‌شوند که سطح آند را با سرعت بالا جاروب می‌کنند. به علاوه لازم به ذکر است که شکل، اندازه و رنگ جرقه‌های ایجاد شده در این مرحله با جرقه‌های سایر مراحل متفاوت است [۱۵-۱۳].

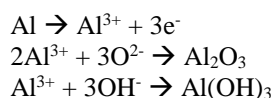


در PEO شکل (۳): منحنی ولتاژ بر حسب زمان در فرآیند پوشش‌دهی الکترولیت‌های سیلیکاتی و آلومیناتی.

با رسیدن به مرحله سوم به تدریج از تعداد جرقه‌ها کاسته و به اندازه‌ی آن‌ها افزوده می‌شود در این مرحله مطابق شکل (۴) رنگ جرقه‌ها نیز نسبت به مرحله قبل تغییر می‌کند و همان‌طور که مشخص است میزان تغییرات ولتاژ نسبت به زمان نیز در این مرحله به شدت افت می‌کند و شیب منحنی ولتاژ بر حسب زمان برخلاف مراحل قبل به آهستگی شروع به افزایش می‌کند به این علت که پوشش اکسیدی در این مرحله کاملاً سطح را پوشانده است و مقاومت سطحی به یک مقدار ثابت رسیده است و صرفاً در طول این مرحله به ضخامت پوشش پلاسمای الکترولیتی حاصل افزوده می‌شود و این مشاهدات کاملاً برخلاف مرحله اول و دوم می‌باشد که با ایجاد لایه‌ی اکسیدی اولیه برای ثابت نگه داشته شدن

۳-۳- مطالعات فازی

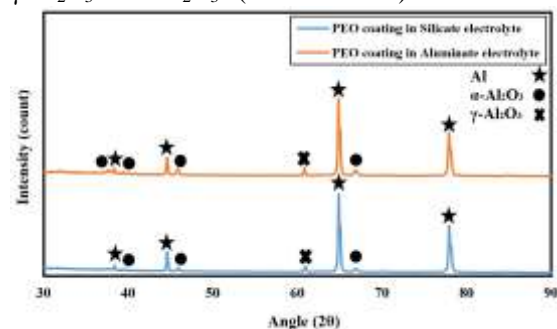
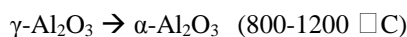
ایکس نمونه های اشعه پراش آزمون از حاصل نتایج آلومینیومی در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی در شکل ۵ آورده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، در نهایت پس از انجام α - Al_2O_3 و γ - Al_2O_3 فازهای اکسیدی نظیر روی زیر لایه ایجاد می شوند به علاوه لازم به PEO فرآیند ذکر است با توجه به قلیایی بودن محیط امکان تشکیل فاز [۲۴-۲۷]. نیز مطابق با واکنش های زیر وجود دارد $\text{Al}(\text{OH})_3$



تشکیل شده در ادامه مطابق با واکنش $\text{Al}(\text{OH})_3$ فاز تبدیل می شود. Al_2O_3 پیشنهادی زیر به فاز اکسیدی به

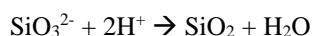


حین فرآیند پوشش دهی مذاب از میکرو کانال های تخلیه خارج می شود و پس از برخورد با الکترولیت که معمولاً در دمای پایین نگه داشته می شود، به سرعت منجمد شده که ایجاد می شود. سپس، دمای γ - Al_2O_3 طی این فرآیند فاز پوشش به واسطه پایین بودن نرخ انتقال حرارت افزایش مطابق با γ - Al_2O_3 می یابد در نتیجه بخشی از فاز شبه پایدار واکنش پیشنهادی زیر در محدوده دمایی ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه تبدیل می شود [۲۸]. α - Al_2O_3 سانتی گراد به فاز پایدار



شکل (۵): الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه های پوشش دهی شده در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی.

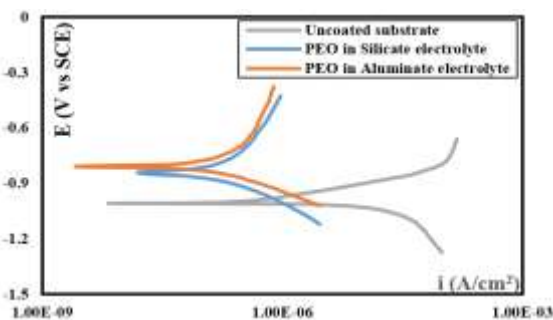
سیلیکاتی پایه الکترولیت همچنین لازم به ذکر است در الکترولیت پوشش - مشترک فصل به SiO_3^{2-} یون های بالا، دمای و الکتریکی تحت میدان و می کنند مهاجرت رخ می دهد که طی آن فاز در پوشش ایجاد زیر واکنش های نیز می توانند به HSiO_3^- می شود [۲۹]. (یون های ناپایدار سمت فصل مشترک پوشش - الکترولیت مهاجرت می کنند که روی سطح تحت میدان الکتریکی تجزیه شده و یون- های به وجود می آیند).



در نتایج حاصل از SiO_2 فاز واکنش مذکور، اما علیرغم ایجاد شده PEO) پوشش XRD آزمون پراش اشعه ایکس (در الکترولیت پایه سیلیکاتی مشاهده نمی شود و این در حالی ایجاد پوشش در سیلیسیم حضور EDS آزمون است که در را موضوع این علت اثبات گردید آلومینیوم روی شده عدم و شده تشکیل SiO_2 فاز بودن آمورف می توان به آمورف، شناسایی فازهای در XRD آزمون توانمندی [۳۰]. داد. نسبت

۳-۴- بررسی رفتار خوردگی

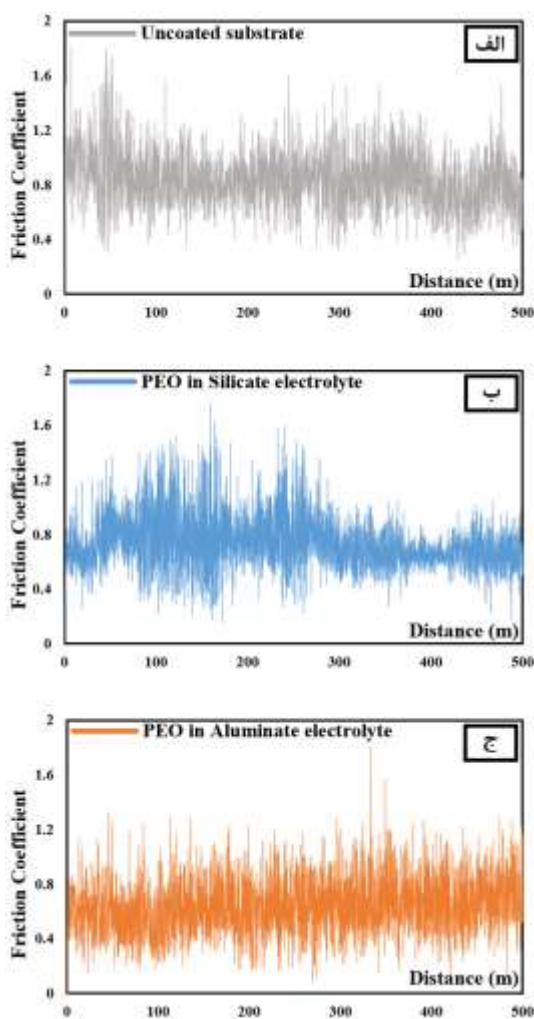
های پلاریزاسیون نمونه فاقد پوشش و در شکل (۶) منحنی در الکترولیت PEO نمونه های پوشش دهی شده به روش ۳/۵٪ آورده شده NaCl سیلیکاتی و آلومیناتی در محلول است به علاوه داده های الکترو شیمیایی استخراج شده از این منحنی های پلاریزاسیون نظیر سرعت خوردگی، پتانسیل خوردگی و مقاومت الکتریکی پوشش نیز در جدول ۴ قابل ملاحظه می باشد.



استفاده از این پوشش به عنوان پوشش محافظ استکان تایپیت اهمیت بالایی دارد [۳۴-۳۵].

۳-۵- بررسی خواص سایشی

آزمون سایش بر روی نمونه فاقد پوشش و نمونه های پوشش دهی شده در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی انجام شد و نتایج حاصل از آن در قالب نمودارهای ضریب اصطکاک بر حسب مسافت طی شده در شکل (۷) آورده شد. همان گونه که مشاهده می شود اعمال پوشش اکسیدی و بر روی سطح منجر به کاهش ضریب PEO سخت اصطکاک می شود و یا به عبارت دیگر مقاومت در برابر سایش افزایش می یابد [۳۶-۳۹].



شکل (۷): منحنی های ضریب اصطکاک بر حسب مسافت طی شده.

شکل (۶): منحنی های پلاریزاسیون نمونه های مختلف غوطه ور شده در محلول NaCl: ۳/۵

همان گونه که به صورت کیفی از شکل (۶) و به صورت کمی از جدول (۴) مشخص است سرعت خوردگی در نمونه های دارای پوشش پلاسمای الکترولیتی به مراتب نسبت به نمونه فاقد پوشش کاهش یافته است که این نشان دهنده ی نقش است. در فرآیند پوشش دهی به روش PEO حضور پوشش یک لایه ضخیم اکسیدی بر روی سطح ایجاد می شود PEO که از دو بخش درونی و بیرونی که قسمت درونی کاملاً به هم فشرده و چگال و بخش خارجی متخلخل که این لایه اکسیدی مقاومت به خوردگی سطح را به شکل قابل توجهی افزایش می دهد لازم به ذکر است افزایش چگالی جریان و مدت زمان پوشش دهی از یک سو منجر به افزایش ضخامت پوشش می شود اما از سوی دیگر منجر به افزایش اندازه تخلخل ها می شود که در نهایت منجر کاهش مقاومت در برابر سایش و خوردگی می شود [۳۱-۳۳].

جدول (۴): نتایج حاصل از منحنی های پلاریزاسیون ارائه شده در شکل ۶.

نمونه ها	E_{corr} (V)	R_p cm ²	I_{corr} (A/cm ²)
زیرلایه آلومینیوم فاقد پوشش	-۱/۰۰۷	۴۳۶۸/۴	$۷/۱۸ \times 10^{-۱۰}$
زیرلایه دارای پوشش (الکترولیت سیلیکاتی)	-۰/۸۴۰	۲۳۲۶۸۴	$۳/۷ \times 10^{-۱۰}$
زیرلایه دارای پوشش (الکترولیت آلومیناتی)	-۰/۸۰۸	۲۷۴۸۶۷	$۳/۲۲ \times 10^{-۱۰}$

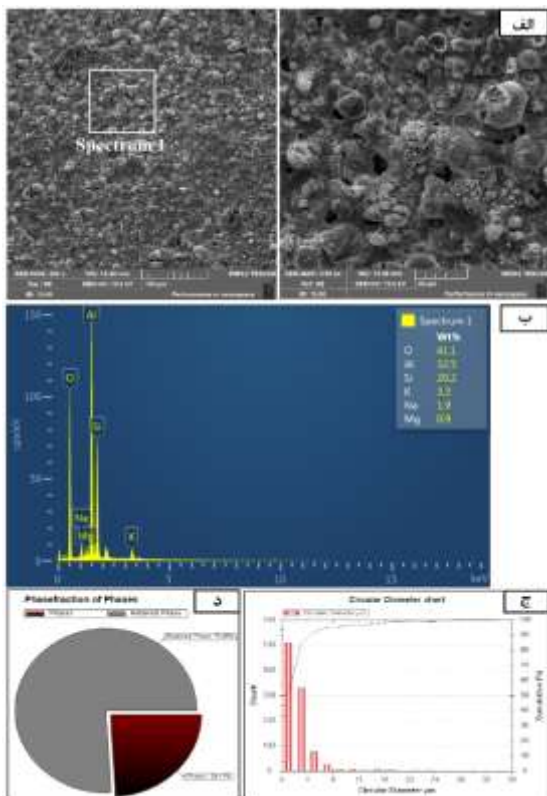
از یک طرف مطابق با جدول ۵ مقاومت الکتریکی سطح زیرلایه به مقدار قابل توجهی افزایش می یابد که علت آن وجود پوشش ضخیم اکسیدی بر روی سطح می باشد که این پدیده منجر به کاهش قابل توجه ضریب هدایت حرارتی می شود به نحوی که ضریب هدایت حرارتی نمونه آلومینیومی ۱۳۵ به چیزی در حدود W/mK فاقد پوشش مطابق منابع از ۳- ۱/۵ در نمونه دارای پوشش پلاسمای الکترولیتی W/mK می رساند که این موضوع نشان دهنده سد حرارتی فوق العاده می باشد که بر خورداری از این ویژگی در PEO پوشش

می باشد به علاوه درصدی از سطح که توسط تخلخلها نیز EDS اشغال شده است نیز برابر با ۲۴/۱۱ می باشد. آنالیز روی بخشی از سطح پوشش که در تصویر ۸ قابل ملاحظه می باشد، انجام شد که نتایج حاصل از آن نشان داد که مقدار قابل توجهی سیلیسیم در پوشش اعمالی بر روی سطح وجود دارد.

جرم نمونه های پوشش دهی شده قبل و بعد از آزمون سایش اندازه گیری می شود و در ادامه با استفاده از فرمول (۱) نرخ سایش نمونه ها محاسبه می شود.

$$(1) \quad \text{نرخ سایش} = \frac{\text{اختلاف جرم نمونه ها}}{\text{نیرو} \times \text{مسافت}}$$

نرخ سایش برای نمونه های پوشش دهی شده در الکترولیت ۰/۳۴ $\mu\text{g}/\text{N.m}$ سیلیکاتی و آلومیناتی برابر است با ۰/۵۲ و که به ترتیب کاهش ۶/۱۵ و ۹/۴۱ برابری نسبت به نمونه فاقد پوشش از خود نشان می دهد که بیانگر این است که مقاومت در برابر سایش در این نمونه های پوشش دهی شده به میزان قابل توجهی افزایش یافته است و با توجه به این موضوع که بادامک های میل سوپاپ به صورت مستمر بر روی استکان تایپیت در حال پرس کردن (سایش مداوم توأم با ضربه)، می باشد این افزایش مقاومت در برابر سایش سبب می گردد که طول عمر استکان تایپیت به شکل چشمگیری افزایش یابد.



شکل ۸: (الف) مورفولوژی سطح پوشش PEO (الف) اعمالی بر روی سطح PEO (الف) مورفولوژی سطح پوشش شکل ۸): (ب) نتایج حاصل از آنالیز EDS از الکترولیت سیلیکاتی، (ج) قطر متوسط تخلخلها، (د) درصد سطح اشغال شده توسط تخلخلها

مطابق با قسمت الف تصویر (۹)، پوشش اعمالی بر روی زیرلایه آلومینیومی از الکترولیت آلومیناتی نیز دارای ساختاری متخلخل می باشد به نحوی که قطر متوسط ۲/۶۹ μm می باشد و همچنین μm تخلخلها در این پوشش درصدی از سطح که توسط تخلخلها اشغال شده است نیز برابر با ۱۵/۵۶ می باشد که این موارد نشان دهنده این موضوع حاصل از الکترولیت آلومیناتی PEO است که پوشش نسبت به سیلیکاتی چگال تر و از زبری کمتری برخوردار

۳-۶- بررسی میکروسکوپی

تشکیل شده است یکی لایه اصلی لایه دو از PEO پوشش تخلخل های ریز و درشت شامل آن که مورفولوژی بیرونی چگال و فشرده هم به کاملاً که داخلی لایه بوده و دیگری می باشد. در شکل (۸) و (۹) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش پلاسمای الکترولیتی اعمال شده بر روی زیرلایه آلومینیومی در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی آورده شده است و برای مقایسه بهتر تخلخلها، مورد MIP تصاویر میکروسکوپی با استفاده از نرم افزار آنالیز کمی قرار می گیرند که طی آن قطر متوسط تخلخلها در کنار درصد سطح اشغال شده توسط تخلخلها محاسبه می شود.

اعمال شده PEO مطابق با قسمت الف تصویر (۸)، پوشش بر روی زیرلایه آلومینیومی از الکترولیت سیلیکاتی کاملاً متخلخل می باشد. نتایج حاصل از آنالیزهای کمی نشان ۳/۰۴ μm می دهد که قطر متوسط تخلخلها در این پوشش

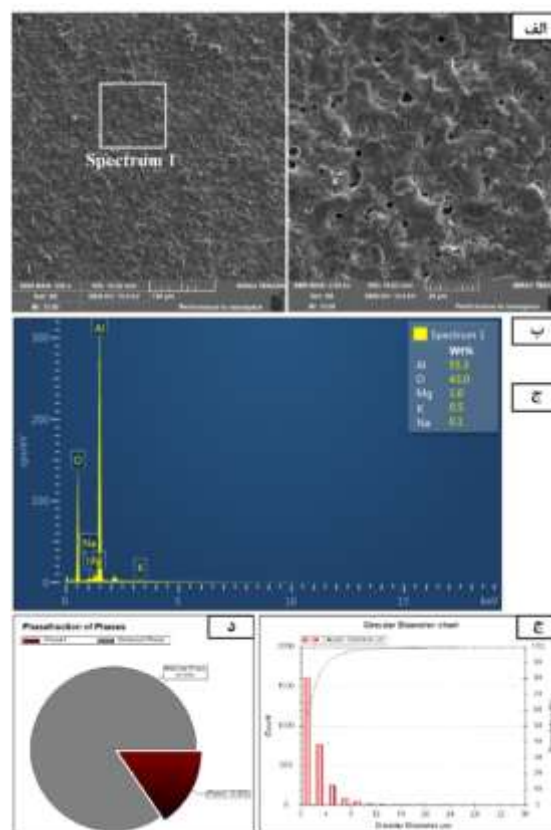
مشخص گردید که ولتاژ $t-1V$ بر اساس منحنی‌های شکست در الکترولیت آلومیناتی بیش تر از سیلیکاتی است که دلیل اصلی آن نیز پایین تر بودن هدایت الکتریکی الکترولیت آلومیناتی نسبت به سیلیکاتی در نسبت‌های اختلاط مساوی می‌باشد.

۲- بر اساس نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس می‌توان گفت پوشش اکسیدی حاصل از الکترولیت سیلیکاتی دارای می‌باشد و پوشش SiO_2 و $\alpha-Al_2O_3$ ، $\gamma-Al_2O_3$ فازهای $\gamma-Al_2O_3$ حاصل از الکترولیت آلومیناتی از فازهای PEO تشکیل شده است. $\alpha-Al_2O_3$

۳- سرعت خوردگی پوشش پلاسمای الکترولیتی حاصل از الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی برابر است با $3/7 \times 10^{-7}$ و $10^{-7} \times 3/22$ که به ترتیب کاهش ۱۹ و ۲۲ برابری A/cm^2 نسبت به نمونه فاقد پوشش و همچنین نرخ سایش نمونه‌های پوشش‌دهی شده در الکترولیت سیلیکاتی و آلومیناتی برابر $0/34$ که به ترتیب کاهش $6/15$ و $0/52$ است با $mg/N.m$ و $9/41$ برابری نسبت به نمونه فاقد پوشش را نشان می‌دهد.

۴- نتایج حاصل از آنالیز کمی مورفولوژی سطح پوشش-بیانگر این نکته می‌MIP با استفاده از نرم‌افزار PEOهای باشد که قطر میانگین تخلخل‌ها در الکترولیت سیلیکاتی و $2/69 \mu m$ و $3/04 \mu m$ آلومیناتی به ترتیب برابر است با همچنین درصدی از سطح که توسط تخلخل‌ها اشغال شده است نیز به ترتیب $24/11$ و $15/56$ می‌باشد.

می‌باشد در انتها لازم به ذکر است عواملی نظیر غلظت اجزای الکترولیت، اضافه کردن افزودنی‌های خاص به الکترولیت، چگالی جریان اعمالی و ... نیز می‌تواند بر روی اندازه تخلخل‌ها تأثیرگذار باشد [۴۰].



۹) شکل (الف): مورفولوژی سطح پوشش اعمالی بر روی سطح PEO (ب): نتایج حاصل از آنالیز EDS از الکترولیت آلومیناتی، (ج): نتایج حاصل از آنالیز کمی تصویر میکروسکوپی (ج)، قطر متوسط تخلخل‌ها، درصد سطح اشغال شده توسط تخلخل‌ها.

۵- مراجع

[1] H. Yamagata, "The Science and Technology of Materials in Automotive Engines", Woodhead Publishing, 2005.

[2] J. Wang, X. Pang & H. Jahed. "Surface protection of Mg alloys in automotive applications: A review", AIMS Materials Science, vol. 6, pp. 567-600, 2019.

و.ح. ر. سراجی، "توسعه کاربرد کامپوزیت‌ها و آلیاژهای [۳] م. ضرغامی آهنی در قطعات خودرو به منظور سبک‌سازی و کاهش مصرف غیر پنجمین همایش سالانه بین‌المللی صنعت خودرو ایران، ۱۳۹۵. سوخت"،

۴- نتیجه‌گیری

اعمالی بر PEO در این پژوهش، کیفیت و خواص پوشش زیرلایه آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفت و بر اساس این نتایج مشخص گردید که این پوشش‌ها می‌توانند کیفیت و طول عمر استکان تاپیت‌های آلومینیومی را به شکل چشمگیری افزایش دهند و مشخص گردید که کیفیت ایجاد شده در الکترولیت آلومیناتی PEO حاصل از پوشش به نحوی است که کاملاً قابل رقابت با استکان تاپیت‌های فولادی است.

- and engineering - An overview", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 8746-8760, 2007.
- [16] A. Polat & M. Makaraci, "Influence of sodium silicate concentration on structural and tribological properties of micro arc oxidation coatings on 2017A aluminum alloy substrate", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 504, pp. 519-526, 2010.
- [17] K. Wang & B. H. Koo, "Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol.19, pp. 866-870, 2009.
- [18] A. Němcová, B. Pacal & P. Skeldon, "Effect of fluoride on plasma electrolytic oxidation of AZ61 magnesium alloy", *Surface & Coatings Technology*, vol. 232, pp. 827-838, 2013.
- [19] J. J. Zhuang, N. Xiang & R. G. Song, "Effect of current density on microstructure and properties of PEO ceramic coatings on magnesium alloy", *Surface Engineering*, vol. 33, pp. 744-752, 2016.
- [20] S. Xin, R. Zhao & L. Song, "Influence of cathodic current on composition, structure and properties of Al₂O₃ coatings on aluminium alloy prepared by micro-arc oxidation process", *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 326-332, 2006.
- [21] X. Zhanga & Y. Zhanga, "Effects of frequency on growth process of plasma electrolytic oxidation coating" *Materials Chemistry and Physics*, vol. 132, pp. 909-915, 2012.
- [22] S. Aliasghari, P. Skeldon & G. E. Thompson, "Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings", *Applied Surface Science*, vol. 316, pp. 436-476, 2014.
- [23] S. Onoa, S. Moronukia & Y. Morib, "Effect of electrolyte concentration on the structure and corrosion resistance of anodic Films formed on Magnesium through plasma electrolytic oxidation", *Electrochimica Acta*, vol. 240, pp. 415-423, 2017.
- [24] W. C. Gu, G. H. Lv, H. Chen & G. L. Chen, "Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy", *Materials Science and Engineering*, vol. 447, pp. 158-162, 2007.
- [25] A. G. Rakoch, A. A. Gladkova & V. L. Kovalev, "The Mechanism of Formation of Composite Microarc Coatings on Aluminium
- [4] J. Tan & S. Ramakrishna, "Applications of magnesium and its alloys: A review", *Applied Sciences*, vol. 11, pp. 61-68, 2021.
- [5] H. Dong, "Surface Engineering of Light Alloys Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys", Woodhead Publishing, 2010.
- [6] E. Syuichi, M. Masuda, H. Fujita, S. Hayashi, Y. Terashima & K. Motosugi, "Aluminum valve lifter for Toyota new V-8 engine", no. 900450. SAE Technical Paper, 1990.
- [7] L. S. Woo. "Composite hybrid valve lifter for automotive engines", *Composite structures*, vol. 71, pp. 26-33, 2005.
- [8] D. Kosuke & H. Kurita, "Development of lightweight DLC coated valve lifter made from beta titanium alloy for motorcycles", *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*, vol. 6, no. 1 pp.105-112, 2013.
- [9] آ، موسوی و و، مقدم نیا، "علل سایش قطعه استکان تاییت چدنی و روش‌های بهبود خواص"، هفتمین همایش بین‌المللی موتورهای درون‌سوز، ۱۳۹۰.
- [10] R. O. Hussein, X. Nie & D. O. Northwood, "An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing", *Electrochimica Acta*, vol. 112, pp. 111-119, 2013.
- [11] Gh. Barati, M. Aliofkhaezraei, P. Hamghalam & N. Valizade, "Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications", *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 5, pp. 74-132, 2017.
- [12] M. Kaseem, S. Fatimah, N. Nashrah & Y. Gun Ko, "Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance", *Progress in Materials Science*, vol.117, 2021.
- [13] A. L. Yerokhin & X. Nie, "Plasma electrolysis for surface engineering", *Surface and Coatings Technology*, vol. 122, pp.73-93, 1999.
- [14] F. Simchen, S. Maximilian, A. Kopp & T. Lampke, "Introduction to plasma electrolytic oxidation—An overview of the process and applications", *Coatings*, vol. 10, pp. 628-646, 2020.
- [15] P. Gupta, G. Tenhundfeld, E. O. Daigle & D. Ryabkov, "Electrolytic plasma technology: Science

thermal conductivity of oxide layer formed on eutectic aluminium-silicon alloy by PEO", Journal of Physics: Conference Series, vol. 112, IOP Publishing, 2018.

و.ع. نوربخش، "تأثیر [۳۵] ص. اسماعیلی، ت. احمدی، ح. بخششی افزودن اکسید گرافن بر رفتار خواص تریبولوژی پوشش‌های ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما"، AZ31 روی آلیاژ منیزیم فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال شانزدهم، شماره سوم، صفحه ۲۹-۳۹، ۱۴۰۱.

[36] Ch. Yang, Z. Jiayu, C. Suihan, P. Chen, W. Zhongcan, M. Zhengyong, K. F. Ricky, T. Xiubo, K. C. Paul & W. Zhongzhen, "Wear and corrosion resistant coatings prepared on LY12 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation", Surface and Coatings Technology, vol. 409, pp. 885-893, 2021.

[37] M. Treviño, N. F. Garza-Montes, A. Pérez, M. A. L. Hernández-Rodríguez, A. Juárez, & R. Colás, "Wear of an aluminium alloy coated by plasma electrolytic oxidation", Surface and Coatings Technology, vol. 206, pp. 2213-2219, 2012.

[38] R. Vignesh, R. Vaira & R. Padmanaban, "Influence of friction stir processing parameters on the wear resistance of aluminium alloy AA5083", Materials Today, vol. 55, pp. 7437-7446, 2018.

[39] U. Malayoglu, C. Kadir, U. Tekin, U. Malayoglu & S. Shrestha, "An investigation into the mechanical and tribological properties of plasma electrolytic oxidation and hard-anodized coatings on 6082 aluminum alloy", Materials science and Engineering, vol. 528, no. 24, pp.7451-7460, 2011.

[40] N. Xiang, R. G. Song, H. Li, C. Wang, Q. Z. Mao & Y. Xiong, "Study on microstructure and electrochemical corrosion behaviour of PEO coatings formed on aluminium alloy", Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 24, pp. 5022-5031, 2015.

۶- پی‌نوشت

- [1] Plasma Electrolytic Oxidation
- [2] Micro-Arc oxidation
- [3] Anode Spark Electrolysis
- [4] Plasma Electrolytic Anode Treatment
- [5] Plasma-Electrolytic Anodizing
- [6] Gupta

Alloys", Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, vol. 49, pp. 880-884, 2013.

[26] L. Wanying, Y. Pu, H. Liao, Y. Lin & W. He, "Corrosion and wear behaviour of PEO coatings on D16T aluminium alloy with different concentrations of graphene", Coatings, vol. 10, no. 3, pp.230-249 2020.

[27] M. Nadimi, C. Dehghanian & A. Etemad moghadam, "Influence of SiO₂ nanoparticles incorporating into ceramic coatings generated by PEO on Aluminium alloy: Morphology, adhesion, corrosion, and wear resistance", Materials Today Communications, vol. 31, 2022.

[28] W. Liu, P. Yi Pu, L. Hongcheng & Y. Lin, "Corrosion and wear behaviour of PEO coatings on D16T aluminium alloy with different concentrations of graphene", Coatings, vol. 10, pp. 249-259, 2020.

[29] L. Guohua, W. Gu, H. Chen, W. Feng & M. Latif Khosa, "Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte", Applied Surface Science, vol. 253, pp. 2947-2952, 2006.

[30] S. Aliasghari, M. Ghorbani, P. Skeldon & H. Karami, "Effect of plasma electrolytic oxidation on joining of AA 5052 aluminium alloy to polypropylene using friction stir spot welding" Surface and Coatings Technology, vol. 313, pp. 274-281, 2017.

[31] K. Wang, B. H. Koo & L. Chan-Gyu "Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 19, pp. 866-870, 2009.

[32] A. Polat, M. Makaraci & M. Usta, "Influence of sodium silicate concentration on structural and tribological properties of micro arc oxidation coatings on 2017A aluminum alloy substrate", Journal of Alloys and Compounds, vol. 504, pp. 519-526, 2010.

[33] A. Toulabifard, M. Rahmati, K. Raeissi, A. Hakimzad & M. Santamaria. "The effect of electrolytic solution composition on the structure, corrosion, and wear resistance of PEO coatings on AZ31 magnesium alloy", Coatings, vol. 10, pp. 937-946, 2020.

[34] P. V. Ivashin, A. V. Polunin, M. M. Krishtal, A. Tverdokhlebov & E. D. Borgardt, "The influence of SiO₂ nanoparticles addition into electrolyte on the

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال هجدهم - شماره دوم - تابستان ۱۴۰۳ (شماره پیاپی ۶۹)، صص. ۷۵-۸۷

۱- مقدمه

به صورت کلی، آلیاژهای متداول از یک عنصر اصلی و چند عناصر آلیاژی تشکیل شده‌اند. هدف از افزودن عناصر آلیاژی بهبود خواصی نظیر سختی، مقاومت به خوردگی و استحکام مکانیکی است [۱-۳]. می‌توان ادعا کرد، کاربردی‌ترین آلیاژها دارای ترکیبات شیمیایی گسترده‌ای هستند [۴-۵]. فرانز کارل آرچارد^۵، دانشمند و متالورژیست آلمانی احتمالاً اولین نفری بوده است که در اواخر قرن هجدهم آلیاژهای با میزان یکسان از تمامی عناصر را مورد مطالعه قرار داده است [۶]. در دو پژوهش جداگانه توسط جین وی یه و همکارانش^۶ در تایوان و برایان کانتور و همکارانش^۷ در بریتانیا و هم زمان با پژوهش رانگاناتان^۸ در هند که در سال ۲۰۰۴ چاپ گردید، عملاً آلیاژهای آنترویی بالا به جامعه مهندسی معرفی شدند [۷-۹]. دو تعریف اصلی برای آلیاژهای آنترویی بالا ارائه شده است [۱۰]. یکی بر اساس ترکیب شیمیایی و دیگری بر اساس آنترویی اختلاط. در مورد حالت اول آلیاژهایی که دارای حداقل ۵ عنصر مجزا بوده که میزان هر کدام از عناصر نیز بین ۵ (در بعضی مواقع حتی کم‌تر) تا ۳۵ درصد (اتمی) باشد آلیاژهای آنترویی بالا شناخته می‌شوند. در صورتی که عنصری کم‌تر از ۵ درصد باشد به عنوان عنصر جزئی شناخته می‌شود. تعریف دیگری بدین شرح وجود دارد که آلیاژهایی دارای ۱/۵ را آلیاژ آنترویی بالا RT آنترویی اختلاط بیش از ثابت جهانی گازها با مقدار R می‌شناسیم، که فوق $8/314$ می‌باشد. اگرچه هر کدام از تعاریف $J/(mol.K)$ گستره وسیعی از آلیاژها را شامل می‌گردد و دارای هم‌پوشانی خوبی می‌باشند؛ اما آلیاژها در جاهایی که هر دو تعریف هم‌پوشانی ندارند نیز جزو آلیاژهای آنترویی بالا محسوب می‌شوند. اصل اساسی در هر دو تعریف، داشتن آنترویی اختلاط بالا به منظور بهبود شکل‌گیری فازهای محلول جامد و جلوگیری از تشکیل فازهای اینترمتالیک یا بین‌فلزی می‌باشد. این اصل بسیار مهم است تا از شکل‌گیری ساختار پیچیده و ترد در آلیاژهای آنترویی بالا جلوگیری گردد.

باید توجه داشت که برخلاف تصور سنتی گذشته که آلیاژهای آنترویی بالا را با ساختار پیچیده و غیر کاربردی معرفی می‌کند، در عمل پتانسیل بالایی برای به کارگیری از این آلیاژها وجود دارد. به منظور درک بهتر از بحث آنترویی در آلیاژهای آنترویی بالا، جدول (۱) مقایسه‌ای از آنترویی اختلاط آلیاژهای سنتی را در حالت مایع و یا بی‌نظم نشان می‌دهد. باید توجه داشت که آنترویی بالا در عنوان این آلیاژها به معنی افزایش انرژی آزاد نبوده و صرفاً این آلیاژها به نسبت سایر آلیاژهای متداول دیگر دارای آنترویی بالاتری می‌باشند.

بر اساس مطالعات قبلی صورت گرفته [۷-۱۷] مخلوط شدن عناصر مختلف در آلیاژهای آنترویی بالا دارای اثراتی به شرح زیر می‌باشد:

- اثر پایداری فاز، اثر آنترویی بالا، اثر اعوجاج شبکه و اثر نفوذ آهسته.

- وجود آنترویی بالا نقش زیادی در تشکیل شدن ساختارهای کم‌تر پیچیده و به عبارتی ساده را در این آلیاژها بازی می‌کند. به این ترتیب که فازهای شکل گرفته در این FCC و BCC آلیاژها، فازهای محلول جامد با ساختارهای و یا ترکیبی از هر دو می‌باشند.

- طبق قانون هیوم راتری برای تشکیل محلول جامد لازم است که عناصر تشکیل دهنده آلیاژ مدنظر خواص مشابهی نظیر اندازه اتمی و الکترونگاتیویته داشته باشند. با این حال این قانون در باره آلیاژهای آنترویی بالا و تشکیل محلول جامد در آنها انطباق ندارد. سه فاکتور اندازه اتمی، آنتالپی اختلاط و آنترویی اختلاط و هم‌چنین غلظت الکترون ظرفیت در تعیین پایداری محلول جامد و ترکیبات بین‌فلزی مؤثر هستند [۸]. فازهای تشکیل شده در آلیاژهای آنترویی بالا کم‌تر از تعداد فازهایی است که بر اساس قانون گیبس محاسبه می‌شوند. قانون گیبس ارتباط بین درجات آزادی و تعداد فازهای در حال تعادل با یکدیگر را در سیستم‌های ترمودینامیکی بیان می‌کند. این قانون در معادله (۱) بیان می‌شود:

$$F = C - P + 2 \quad (1)$$

از طرفی اعوجاج می‌تواند پراکندگی فونون‌ها را افزایش می‌دهد، لذا باعث کاهش ضریب انتقال حرارت و یا عایق شدن می‌گردد. اعوجاج هم‌چنین می‌تواند به دلیل تغییر در میزان فرکانس جذب خواص انعکاسی را تغییر دهد و مثال دیگر این که اعوجاج شدید شبکه که می‌تواند استحکام را توجیه می‌نماید [۲۰-۱۹]. BCC بالای آلیاژهای

، $TiZrNbTaMo$ از آلیاژهای بررسی شده می‌توان به $TiNbTaV$ ، $TiNbTaZr$ ، $TiNbTaZrMo$ ، $TiNbMoHfTa$ اشاره نمود، که در این پژوهش‌ها نیز بر $TiNbTaZr$ و شناسایی آلیاژهای مشابه با عناصر دیگر تأکید شده است [۲۱-۲۳].

یکی از مسائلی که در استفاده متداول از آلیاژهای آنترویی بالا به‌عنوان بایومواد با آن مواجه هستند یکی هزینه گران و از همه روش‌های ساخت و دیگری قیمت بالای مواد اولیه مهم‌تر عدم همگنی مناسب در طی فرآیند ساخت است. تفاوت چگالی بایومواد فلزی و استخوان یا بافت‌های مربوط به آن نیز جزو چالش‌های دارای اهمیت می‌باشد [۲۴]. که در پژوهش حاضر با به‌کارگیری عناصر سبک‌تر نظیر آهن مدنظر قرار گرفته است.

یکی از مسائلی که استفاده متداول از آلیاژهای آنترویی بالا به‌عنوان بایومواد با آن مواجه هستند یکی هزینه گران و از همه روش‌های ساخت و دیگری قیمت بالای مواد اولیه مهم‌تر عدم همگنی مناسب در طی ساخت می‌باشد. تفاوت چگالی بایومواد فلزی و استخوان یا بافت‌های مربوط به آن نیز جزو چالش‌های دارای اهمیت می‌باشد [۲۵]. که در پژوهش حاضر با به‌کارگیری عناصر سبک‌تر نظیر آهن مدنظر بوده است.

در پژوهشی که توسط پوپسکو و همکارانش^۹ انجام شد، اثر زمان آسیاب کاری، تراکم و تف جوشی بر روی ساختار مورد $TiZrNbTaFe$ خواص مکانیکی و خوردگی آلیاژ بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد که خواص بهتر $Ti-6Al-4V$ مکانیکی آلیاژ معرفی شده از خواص آلیاژ می‌باشد [۲۶].

تعداد اجزا (مواد) سازنده سیستم C تعداد درجات آزادی، F تعداد فازهای موجود در تعادل ترمودینامیکی هستند. P و تعداد درجات آزادی بیان‌گر میزان استقلال متغیرهای شدتی است؛ در واقع درجات آزادی این مفهوم را در بردارد که برای پیش‌بینی وضعیت و تعیین مقدار دقیق بخش عمده‌ای از خواص ترمودینامیکی سیستم، بررسی تغییرات تعداد محدودی از خواص ترمودینامیکی سیستم (نظیر دما و فشار) کافی است.

این موضوع ثابت گردیده است که بالا بودن آنترویی اختلاط موجب افزایش حلالیت عناصر در هم دیگر و اجتناب از شکل‌گیری جدایش بین‌فازی و ترکیبات بین‌فلزی می‌شود. این موضوع در آلیاژهای حاوی ۵ تا ۹ عنصر فلزی نیز دیده شده است [۱۸].

آنترویی بسیار بالا در آلیاژهای آنترویی بالا موجب افزایش حد حلالیت برای محلول‌ها، ترکیبات بین‌فلزی و تشکیل فازهای محلول می‌شوند. رقابت بین آنترویی و آنتالپی اختلاط یک پارامتر طراحی مناسب برای میزان حلالیت در فازهای محلول جامد می‌باشد [۱۰].

فازهای محلول جامد ناشی از چند عنصر اصلی عموماً در آلیاژهای آنترویی بالا ایجاد می‌گردند و مفهوم ساختار بلوری از یک یا دو عنصر به چندین عنصر گسترش پیدا کرده است. شکل (۱) مثال‌هایی از ساختارهای بلورین را که ترکیبی از ۵ عنصر اصلی هستند، نشان BCC و FCC می‌دهند. در واقع، چنین شبکه چند عنصری دچار اعوجاج گردیده و علت این موضوع تفاوت اندازه اتمی اتم‌های حلال می‌باشد. باید توجه داشت که اعوجاج هم در ساختار بلوری و یا بی‌شکل بر خواص حرارتی، نوری، شیمیایی و مکانیکی تأثیر می‌گذارد [۱۰]. در این زمینه می‌توان به تغییر خواص خوردگی مواد به علت اعوجاج ساختاری اشاره نمود، ساختارهای آمورف که اعوجاج بالایی دارند مقاومت به خوردگی بهتری دارند و یکی از مواردی که ذکر می‌گردد، کاهش انرژی سطحی می‌باشد، اما دلیل یا دلایل اصلی آن هنوز نیاز به بررسی بیش‌تری دارند.

شناسایی آلیاژهای آنتروپی بالای تک فاز دارای اهمیت بالایی هم از نظر شکل گیری آنتروپی بالا و هم خواص ذاتی می باشد؛ اما اطلاعات موجود در این زمینه محدودیت ها و خطاهای خود را دارند و بهبود و پیشرفت در این زمینه احساس می گردد. با وجود اینکه آلیاژهای گسترده ای شناخته شده اند، اما هم چنان نیاز به شناسایی آلیاژهای جدید وجود دارد. شناسایی و انتخاب مواد جدید می تواند موجب شناخت و تولید مواد جدیدی گردد که از نظر خواص نتایج مناسبی ارائه نمایند.

از آلیاژهایی که پتانسیل تحقیقات گسترده بر روی آن وجود می باشد $TiZrNbTaMo$ و $TiZrNbTaHF$ دارد، آلیاژهای از طرفی با توجه به تحقیقات قبلی انجام شده بر روی و آلیاژهای آنتروپی بالا $TiZrFeSi$ آلیاژهای دیگر نظیر دارای آهن موضوع به کارگیری از آلیاژهای آنتروپی بالایی که دارای آهن می باشند مورد توجه قرار دارند. در پژوهشی که توسط بایی و کیم^{۱۰} در سال ۲۰۲۰ صورت گرفت، اهمیت توجه به آلیاژهای آنتروپی بالا با عنصر آهن و دارای عملکرد مناسب مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل حاکی از خواص مطلوب این آلیاژها در دمای محیط می باشد [۲۷-۲۸].

مورد دیگری که باید توجه ویژه به آن داشت بحث چگالی در آلیاژهای مورد استفاده به عنوان کاشته می باشد. عنصری نظیر تانتالم با وجود اثرات مثبت آن هم از نظر خواص

خوردگی و استحکام مکانیکی مشکل سنگین بودن دارد و با چگالی بالایش که برابر ۱۶/۶ گرم بر سانتی متر مکعب هم وزن نهایی آلیاژ را بالا برده و هم آن را گران می کند [۲۹]. ۱/۳۹ گرم بر سانتی متر مکعب و هرچه ضمناً چگالی استخوان مواد مورد استفاده چگالی نزدیک به آن داشته باشد از نظر کاربردی مزیت محسوب می شود. لذا به کارگیری از مواد به جای تانتالم مزیت $TiZrNb$ سبک تر در آلیاژهای حاوی جدی محسوب شده و در این پژوهش با به کارگیری از عناصر سبک تر نظیر آهن، کروم و وانادیم این موضوع دنبال خواهد شد. انتخاب عناصر آهن در کنار کروم و وانادیم در آلیاژهای مورد بررسی در این رساله، بدین جهت بوده که اولین آلیاژ به کار رفته به عنوان کاشته فولاد وانادیم دار بوده و کروم در آهن می تواند اکسید پایداری نظیر آنچه در فولادهای ضدزنگ ایجاد می گردد، به وجود آورد [۶ و ۷۲]. کاربرد اصلی آلیاژهای ساخته شده در این پژوهش می تواند به عنوان بیومواد جایگزین استخوان و سلولهای استخوانی مدنظر قرار گیرد. با توجه به اینکه بیشتر بررسی های قبلی صورت گرفته بوده است و تمامی عناصر ذکر $TiZrNbTaMo$ بر روی آلیاژ عناصر سبک تر، می تواند شده سنگین می باشند، جایگزینی با خواص نزدیک تری به استخوان ایجاد نماید. در جدول (۱) مشخصات برخی فلزات مورد توجه در آلیاژهای آنتروپی بالا نشان داده شده است [۲۹].

جدول (۱): مشخصات برخی فلزات مورد توجه در آلیاژهای آنتروپی بالا [۹۸].

عناصر/ویژگی	گرم بر سانتی متر مکعب/چگالی	ساختار بلوری	نقطه ذوب به درجه سانتی گراد
Ta	۱۶/۶	BCC	۳۰۱۷
Nb	۸/۶	BCC	۲۴۷۷
V	۶/۱۱	BCC	۱۹۱۰
Cr	۷/۲	BCC	۱۹۰۷
Ti	۴/۵	HCP/BCC	۱۶۶۸
Zr	۶/۴۹	BCC	۱۸۵۵
Mo	۱۰/۲	BCC	۲۶۲۳
Fe	۷/۸۷	FCC	۱۵۳۶

متالورژی پودر با یک بار پرس و تف جوشی و یا دو بار پرس و تف جوشی برای دستیابی به فشردگی بالاتر و پرینتر سه بعدی. اکثر آلیاژهای آنتروپی بالا، توسط روش ذوب قوسی

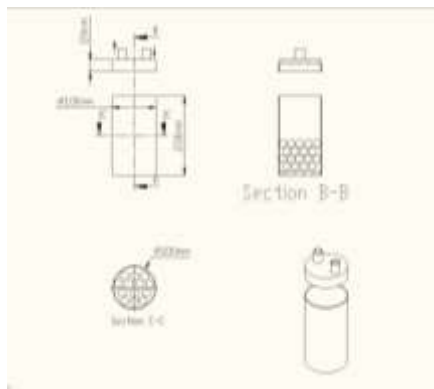
روش های تولید آلیاژهای آنتروپی بالا به ۴ دسته کلی تقسیم می شوند: تولید از حالت مذاب نظیر ریخته گری، تولید از حالت گاز، تولید الکتروشیمیایی و تولید از حالت جامد نظیر

روش متالورژی پودر، تولید شدند. در نهایت، فازهای نهایی شکل گرفته و ریزساختار، مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

(Zr، زیرکونیوم (Ti پودرهای فلزی متشکل از تیتانیوم (با سطح V) و وانادیم (Cr)، کروم (Fe)، آهن (Nb نیوبیم) خلوص ۹۹/۸٪ ساخته شدند. اندازه دانه پودرها بین ۱ تا ۹۳ میکرومتر تعیین شدند.

در مطالعه حاضر توزین و اختلاط بعدی پودرهای فلزی با نسبت مولی ۱ با هدف تولید آلیاژهای متشکل از $TiZrNbCrV$ و $TiZrNbFeCr$ و $TiZrNbFeV$ انجام شد. الکل اتیلیک در خالص ترین شکل خود، با غلظت تا ۹۹ درصد، به عنوان عاملی برای کنترل فرآیند استفاده شد. وجود اسید استتاریک (به جای الکل اتیلیک) در فرآیند تف جوشی باعث ایجاد مشکلات متعددی می شود. مهم ترین آنها وقوع انفجار قرص های پرس شده در هنگام تف جوشی و همچنین دشواری مدیریت و حذف این عامل از سیستم است. در نتیجه، نویسندگان مؤکداً استفاده از الکل اتیلیک را توصیه می کنند. نسبت وزن گلوله فولاد به پودر ۱۰ به ۱ بوده و برای مخلوط کردن پودرها از گلوله های فولادی ضدزنگ با گرید ۳۰۴ استفاده گردید. آسیاب ماهواره ای به مدت ۴۰ ساعت و با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه برای ساعت هر کدام از پودرهای آلیاژی به کار گرفته شد. شکل ۱ شماتیک مخزن مخصوص فرآیند آلیاژسازی مکانیکی و گلوله های مورد استفاده را نشان می دهد.



شکل (۱): شماتیک مخزن مخصوص فرآیند آلیاژسازی مکانیکی و گلوله های مورد استفاده.

خلاً دار و روش ذوب القایی خلأ دار تولید می گردند. علت استفاده بیش تر از ذوب قوسی برای ساخت آلیاژهای آنتروپی بالا این است که طی این فرآیند از دماهای بسیار بالا حدود ۳۰۰۰ درجه سانتی گراد استفاده می گردد که می تواند تمامی عناصر دیرگداز را نیز به خوبی ذوب نماید [۳۰]. روش دیگری که دارای اهمیت خاص خود می باشد، استفاده از روش تولید حالت جامد می باشد. این روش که در واقع فرآیند آلیاژسازی مکانیکی می باشد. طی این پروسه ذرات پودری خام تحت یک تغییر شکل پلاستیکی شدید قرار می گیرند و پیوسته متحمل جوش سرد و شکست می شوند. اگر پودر مورد استفاده از نظر ترکیب شیمیایی همگن بوده، فرآیند را آسیاب کردن مکانیکی می شناسند. در این وضعیت، هیچ گونه تغییری در ترکیب شیمیایی پودر ابتدایی صورت نخواهد گرفت و آلیاژسازی مکانیکی تنها منجر به تغییر در ساختار داخلی و اندازه ذرات می گردد. باید توجه داشت که با وجود واکنش های شیمیایی در فرآیند، ترکیب شیمیایی نهایی تغییر نخواهد کرد. در مراحل ابتدایی آسیاب کردن ذرات به علت تمایل سطح ذرات به جوش خوردن در نتیجه نرم بودن ذرات پودر، تمایل به جوش خوردن و تشکیل ذرات بزرگ تر افزایش می یابد. با ادامه تغییر شکل، ذرات کار سخت شده و شکست توسط مکانیزم خستگی ادامه می یابد. در نهایت این اتفاقات موجب نانو بلوره شدن و یا ساختار آمورف خواهد شد و از طرفی به کارگیری از متالورژی پودر می تواند ترکیب هموژنی از عناصری که دارای نقطه ذوب بالایی هستند ایجاد نماید [۳۱].

به عنوان پایه، تودای $TiNbTaZrX$ با استفاده از سیستم مطالعه ای را برای بررسی امکان جایگزینی جزء پنجم با مولیبدن، تنگستن، وانادیم، آهن و کروم، انجام داد [۳۳]. سیستم های آلیاژی مختلف زیست سازگاری و خواص مکانیکی ناهمگن را نشان می دهند [۳۴]؛ بنابراین در مطالعه به عنوان Fe و V، Cr، Nb، Zr، Ti حاضر ترکیبی از $TiZrNbCrV$ ، $TiZrNbFeCr$ و $TiZrNbFeV$ آلیاژهای طریق پودرهای حاصل از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی آنها و

گردید. با استفاده از تجربیات شخصی نویسنده، استفاده از هیدروژن همراه با آرگون هنگام کار با یک کوره غیر خلأ، در حضور پودرهای وانادیوم به عنوان کاتالیزور اکسیژن، از اهمیت بالایی برخوردار است.

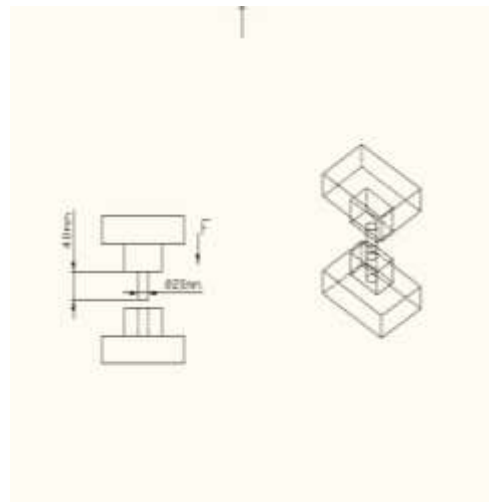
FE-SEM و XRD-۲-۱- مطالعات

تعیین فازها در آلیاژها پس از فرآیندهای آلیاژسازی مکانیکی و تف جوشی با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس $Cu-K\alpha$ (JEOL, JDX-3530 M)، با استفاده از تابش ساخت کشور جمهوری چک) انجام شد. نمونه‌های تف جوشی شده با استفاده از درجات مختلف کاغذ سنباده پرداخت شدند. فرآیند حکاری^{۱۳} با قرارگیری آلیاژها در محلولی شامل ۳۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک (۱/۴۰ مولار)، ۱۰ میلی‌لیتر اسید هیدروفلوئوریک (۴۰٪) و ۶۰ میلی‌لیتر آب به مدت تقریباً ۱۰ ثانیه، انجام شد. ریز ساختار نمونه‌ها از طریق FE-SEM استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Mira، جمهوری چک؛ مدل: TESCAN) (ساخت: SEM) (مجهز به طیف‌سنجی پرتوایکس پراکنده انرژی 3-XMU) (مورد بررسی قرار گرفت. EDS)

۳- نتایج و بحث

شکل (۳) نشان‌دهنده تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از اندازه دانه الف (کروم ب آهن ج) تیتانیم د) FE-SEM زیرکنیم ه) نیوبیم و) وانادیم است. اندازه دانه مورد استفاده برای کروم بین ۹۳ تا ۶۰، برای آهن ۸۰ تا ۳۳، برای تیتانیم ۱۲ تا ۲، برای زیرکنیم ۳۵ تا ۲۰، برای نیوبیم ۳۰ تا ۱۲ و برای وانادیم ۹ تا ۱ میکرومتر می‌باشد.

پس از حذف الکل اتیلیک از طریق تبخیر از پودرها، پودرهای خشک شده در یک قالب استوانه‌ای به قطر ۲ سانتی‌متر ریخته شدند. برای ساخت این قرص‌ها از پرس مگا استفاده گردید. برای اعمال تنش ۲۰ PRB20 تن مدل فشاری نمونه‌ها تحت فشار ۲۰۰۰ مگاپاسکال قرار گرفت. شکل (۲) شماتیک قالب و پرس مورد استفاده برای آماده‌سازی قرص‌های نمونه را نشان می‌دهند.



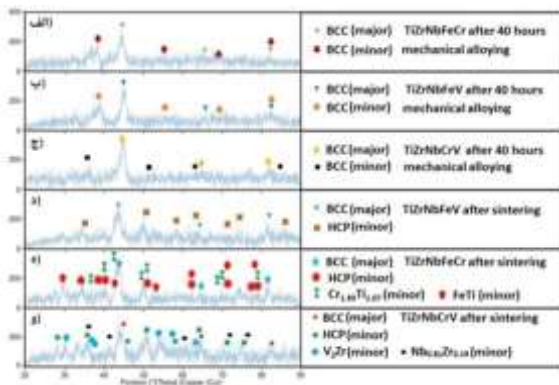
شکل (۲): شماتیک قالب و پرس مورد استفاده برای آماده‌سازی قرص‌های نمونه.

قرص‌های پودری در یک کوره در شرایط جوی کنترل شده با استفاده از مخلوط گازی متشکل از آرگون و هیدروژن و با شیب حرارتی ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه، و در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت قرار گرفتند. متعاقباً، این نمونه‌ها در داخل کوره با نرخ کنترل‌شده ۱ درجه سانتی‌گراد در دقیقه خنک شدند. تنش فشاری اعمال شده و دمای مورد استفاده بر اساس تحقیق قبلی صورت گرفته و نقطه ذوب بالای آلیاژهای ساخته شده مدنظر قرار گرفت. در زمان‌هایی که از روش تف جوشی پلاسما برای تف جوشی استفاده نمی‌گردد، به منظور SPS جرقه^{۱۲} ایجاد ساختار هموزن استفاده از دماهای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد برای تف جوشی توصیه می‌گردد [۳۸].

نوع پرس مورد استفاده نیز هیدرولیکی بادی با توجه به نیاز به اعمال تنش فشاری یکنواخت بر روی سنبه فشاری انتخاب

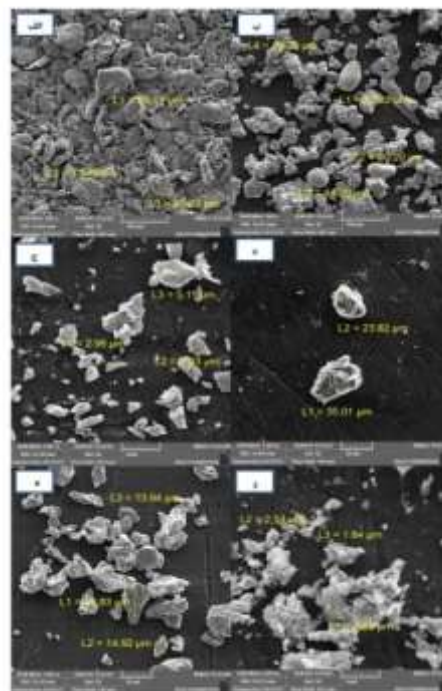
و همچنین فازهای فرعی مختلف BCC قابل توجه فازهای می شود.

$TiZrNbFeV$ شکل ۴ (د) الگوهای پراش اشعه ایکس آلیاژ BCC را نشان می دهد. شکل ۴ (د) یک فاز مکعبی (هم زمان HCP قابل توجهی را نشان داده که با یک فاز را HCP و BCC وجود دارد. شکل ۴ (ه) و) یک فاز مکعبی و $TiZrNbFeCr$ در کنار دو فاز بین فلزی برای آلیاژهای نشان می دهد. انتخاب عناصر آلیاژی و $TiZrNbCrV$ نسبت های مربوط به آنها، نقش مهمی در ایجاد فازهای متمایز دارد.



شکل ۴: الگوهای پراش اشعه ایکس: الف) آلیاژ $TiZrNbFeCr$ پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، ب) آلیاژ $TiZrNbCrV$ پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، ج) آلیاژ $TiZrNbFeV$ پس از تف ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، د) آلیاژ $TiZrNbFeCr$ پس از تف جوشی و و) آلیاژ $TiZrNbFeCr$ جوشی، ه) پس از تف جوشی. $TiZrNbCrV$

یک مثال مربوط به آلیاژهای آنتروپی بالا نشان می دهد که استفاده از پودر به همراه تکنیک تف جوشی پلاسمای جرقه (منجر به افزایش یافتن ترکیبات بین فلزی می شود SPS) [۴۱]. در صورت کاهش سرعت خنک سازی متعاقب فرآیند احتمالاً در کنار فاز غالب در HCP تف جوشی، یک فاز آلیاژهای حاوی تیتانیوم (چند جزئی) تشکیل می شود [۴۷]. مطالعه حاضر نشان داده است که خنک سازی تدریجی پس از فرآیند تف جوشی منجر به ایجاد درصد کمی از فازهای (در هر یک از سه آلیاژ مورد بررسی می شود. علاوه HCP) بر این، دو تا از آلیاژهای مورد بررسی تشکیل فازهای بین فلزی ناشی از فرآیند خنک سازی مشابه را نشان دادند.



از اندازه FE-SEM شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (دانه: الف) کروم، ب) آهن، ج) تیتانیوم، د) زیرکیم، ه) نیوبیم و و) وانادیم است. اندازه دانه مورد استفاده برای کروم بین ۹۳ تا ۶۰، برای آهن ۸۰ تا ۳۳، برای تیتانیوم ۱۲ تا ۲، برای زیرکیم ۳۵ تا ۲۰، برای نیوبیم ۳۰ تا ۱۲ و برای وانادیم ۹ تا ۱ میکرومتر.

۳-۱- آنالیز XRD

شکل ۴) نشان می دهد که فاز غالب مشاهده شده در همه در مطالعات قبلی [۳۳، ۳۵، ۳۸-۴۶] BCC نمونه ها BCC آلیاژهای زیست سازگار آنتروپی بالا، وجود یک فاز غالب را نشان داده است. چندین مطالعه وجود تک فاز را نشان داده است [۳۵-۳۷] BCC محلول جامد در ساختار BCC [۴۲-۴۳]. برخلاف، تحقیقات دیگر وجود فازهای مضاعف را نشان داده اند که فازهای اصلی و فرعی فاقد ترکیبات بین فلزی هستند که توسط برخی از محققان مشخص شده است [۳۳، ۳۵، ۳۸، ۴۰، ۴۲، ۴۴-۴۵]. برخی از تحقیقات وجود ترکیبات بین فلزی را در آلیاژهایی با ترکیبات شیمیایی مشابه مورد بحث قرار داده اند [۳۹ و ۴۱]. در تحقیق حاضر، تمام آلیاژهای نشان داده شده در شکل ۴ پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، دو فاز (الف-و) با فازهای فرعی مرتبط مشاهده می شود. BCC قابل توجه مشاهده شد که فرآیند تف جوشی منجر به تشکیل مقدار

۳-۲- مطالعات ریزساختار

مانند (HEA) هنگام استفاده از آلیاژهای آنترپیی بالای آلیاژهای آنترپیی بالای زیست سازگار، ترکیب ریزساختاری غالب آلیاژهای ذوب شده معمولاً از دو ناحیه مجزا دندریتی و بین دندریتی تشکیل می‌شود [۳۳، ۳۵، ۳۸، ۴۰-۴۲]. با این حال، در زمینه محصولات متالورژی پودر، یک ساختار جایگزین شامل دو ناحیه متخلخل و فشرده اغلب مشاهده می‌شود [۴۱]. پدیده‌ای که در آن توانایی نفوذ مختلف عناصر، منجر به ایجاد جدایش در عناصر آلیاژی می‌شود.

برای مطالعه ریزساختارهای دقیق آلیاژهای مذکور از شکل‌های (۵) الی (۷) تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM-EDS) استفاده شد. تصویربرداری الکترون FE-SEM روبشی (تائویه برای نمایش نواحی تهی ایجاد شده از متالورژی پودر مورد استفاده قرار گرفت، درحالی که تصویربرداری الکترونی برگشتی برای بررسی ویژگی‌های ریزساختاری استفاده شد. ویژگی‌های ریزساختاری سه آلیاژ تف جوشی شده در شکل‌های ۵ (الف، ب)، ۶ (ب) و ۷ (الف، ب، ج). به‌طور خاص، دانه‌های فشرده در کنار نواحی تاریک دیده می‌شوند که می‌توانند به‌عنوان حفره‌های خالی تفسیر شوند. تولید حفره‌ها یک نتیجه شناخته شده در روش متالورژی پودر است. در بحث زیر از تصاویر الکترونی برگشتی برای تحلیل ریزساختار استفاده می‌شود.

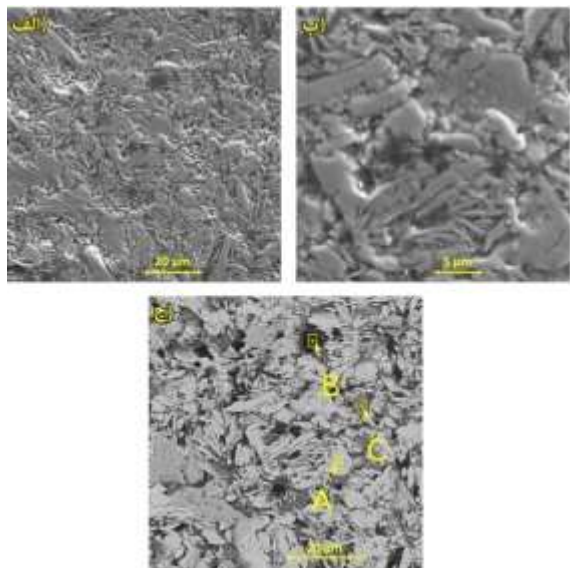
جزئیات برجسته‌ای را با توجه به داده‌های پراش اشعه ایکس و فازهای فرعی اضافی ارائه می‌کند. ماهیت BCC فاز ریزساختاری این سه آلیاژ را می‌توان از نمایش گرافیکی تصاویر الکترون برگشتی نشان داده شده در شکل‌ها استنباط کرد. از شکل‌های ۵ (د)، ۶ (الف) و ۷ (د). می‌توان استنباط کرد که در هر سه مورد، ترکیب شامل مناطق خاکستری عمدتاً کم‌رنگ، با رخدادهای پراکنده و تابع مناطق خاکستری تیره، سیاه و سفید است. همان‌طور که در مرجع [۳۸] بیان شد، وجود طبقه‌بندی‌های خاکستری کم‌رنگ و تیره در آلیاژهای آنترپیی بالای زیست نیز مشاهده می‌شود. سازگار ساخته شده به روش ریخته‌گری

مشاهده اصلی نواحی خاکستری کم‌رنگ در تمام تصاویر الکترونی برگشتی، همراه با در نظر گرفتن یافته‌های پراش اشعه ایکس، این نتیجه را می‌دهد که منطقه خاکستری مطابقت دارد. نتایج مشاهدات نشان BCC کم‌رنگ با فاز نمی‌تواند تأثیر (د) و ۷ (الف) داده شده با شکل ۵ (ج)، ۶ رسوبات را در منطقه خاکستری کم‌رنگ نشان دهند. با این وجود، می‌توان تعیین کرد که این رسوبات در مناطق خاکستری تیره مخلوط می‌شوند. متناوباً، مناطق خاکستری جزئی تشکیل HCP توسط فاز $TiZrNbFeV$ تیره در آلیاژ جزئی و دو HCP شده است، درحالی که ترکیبی از فاز ترکیب بین فلزی دیگر، مناطق خاکستری تیره را در هر دو را مشخص می‌کنند $TiZrNbCrV$ و $TiZrNbFeCr$ آلیاژ و (ب) (الف) در نقطه تجزیه و تحلیل نقطه سفید در شکل ۶ (ج)، همان‌طور که در جدول (۲) ارائه (د) در نقطه شکل ۷ را نشان می‌دهد. این Nb شده است، منطقه‌ای با غلظت بالای مشاهدات با یافته‌های تحقیقات قبلی که پدیده ناشی از عدم را گزارش می‌کردند، مطابقت دارند [۴۱ و ۴۷]. Nb انتشار می‌تواند Nb این مطالعه نشان می‌دهد که ترکیب ذرات به‌عنوان یک مانع نفوذ در طول فرآیند تف جوشی عمل کند. در نتیجه، مشاهده می‌گردد که استفاده از دمای بالاتر برای در ریزساختار مورد نیاز است. علاوه Nb جلوگیری از تجمع بر این، توصیه می‌شود که نرخ‌های خنک‌سازی بالاتری برای به حداقل رساندن تشکیل فازهای دیگر و جلوگیری از ادغام، همان‌طور که در منابع توضیح داده شده است، به کار گرفته شود [۴۱ و ۴۷]. واضح است که دستیابی به درجات بالاتری از سرعت تف جوشی و خنک‌کنندگی توسط محدودیت‌های فنی در این پژوهش محدود شده است.

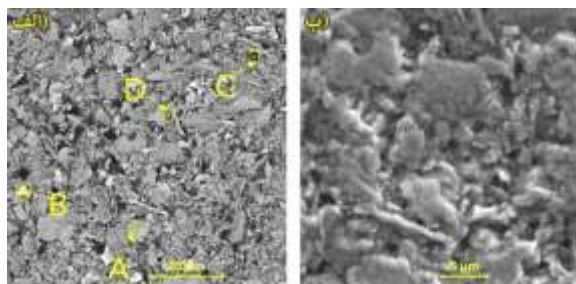
(A) در شکل ۵ (ج) واقع در موقعیت $TiZrNbCrV$ آریزایی و Zr مربوط به رنگ خاکستری کم‌رنگ آن، ناکافی بودن را نشان می‌دهد. برعکس، بررسی شکل ۵ (ج) در نقطه Nb (مربوط به سایه خاکستری تیره آن نشان‌دهنده بیش از حد C) Zr است. غلظت قابل توجهی از Nb همراه با کمبود Zr $TiZrNbCrV$ شناسایی شده در مناطق خاکستری تیره آلیاژ

نازک شامل تنش‌های پسماند فشاری در سطح زیر لایه فولادی است. این لایه نازک به شدت پارامتر شبکه‌ای فولاد را کاهش داده و منجر به کوچک شدن فضاهای خالی در دسترس اتم‌های هیدروژن نفوذکننده می‌شود [۴۸-۴۹]. باید در نظر داشت فاکتور دمای تف جوشی بر ساختار نهایی و ویژگی‌های بیومواد تأثیرگذار بوده و بررسی این موضوع نیز می‌تواند در پژوهش‌های آینده مدنظر باشد. ضمناً استفاده از سایر فرآیندهای تف جوشی نظیر تف جوشی جرقه پلاسمایی نیز می‌تواند بر خواص نهایی آلیاژ تأثیرگذار باشد [۵۰-۵۱].

مربوط به EDS شکل‌های (۸)، (۹) و (۱۰) نیز طیف‌های شکل‌های (۵) الی (۷) را نشان می‌دهند.



در $TiZrNbCrV$ از آلیاژ FE-SEM شکل (۵): تصاویر بزرگنمایی‌های مختلف: الف) تصویر الکترون ثانویه و، ج) تصویر الکترون برگشتی.



در $TiZrNbFeCr$ از آلیاژ FE-SEM شکل (۶): تصاویر بزرگنمایی‌های مختلف: الف) تصویر الکترون پس پراکنده و ب) تصویر الکترون ثانویه.

شواهدی را برای حضور ترکیبات بین فلزی دارای زیرکیم در این مناطق فراهم می‌کند.

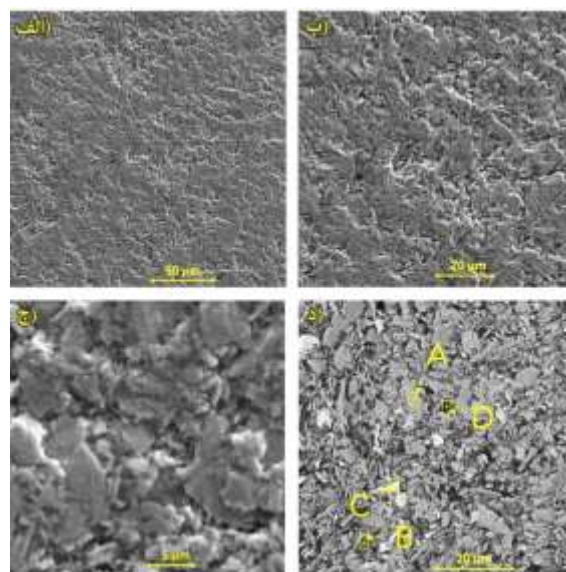
در شکل ۶ (الف)، به‌ویژه در $TiZrNbFeCr$ نمایش آلیاژ در مناطق خاکستری (Ti)، نشان‌دهنده کاهش غلظت A نقطه (در مناطق تیره Nb کم‌رنگ است. علاوه بر این، کمبود در نقطه (الف) مشاهده می‌شود، همان‌طور که در شکل ۶ موجود در مناطق Ti نشان داده شده است. کمبود D) خاکستری کم‌رنگ منجر به پیدایش ترکیبات بین فلزی مبتنی می‌شود $TiZrNbFeCr$ در مناطق تیره رنگ آلیاژ Ti بر

(آنالیز شیمیایی انجام شده بر روی A شکل ۷ (د) در نقطه ۷) را نشان می‌دهد که مقدار محدودی از $TiZrNbFeV$ آلیاژ را نشان می‌دهد، همان‌طور که توسط Zr حضور نسبی منطقه خاکستری تیره آن در شکل ۷ (د) نشان داده شده است.

را در مقایسه با Ti و Nb) غلظت نسبتاً کمتری از B نقطه (سایر نقاط نشان می‌دهد. مطابق با تجزیه و تحلیل پراش اشعه توزیع عمدتاً یکنواختی $(TiZrNbFeV)$ ، آلیاژ XRD ایکس (را نشان می‌دهد. Nb از عناصر آلیاژی (به‌استثنای

را برای آزمایش‌های مستند شده EDS جدول (۱) یافته‌های در شکل‌های ۵ (ج)، ۶ (الف) و ۷ (ج) نشان می‌دهد. داده‌های در ، شکل ۶ (الف) (B) در نقطه ارائه شده در شکل ۵ (ج) به‌وضوح غلظت D) در نقطه (و شکل ۷ (د) C) نقطه (قابل توجهی از آلومینیوم را در مناطق سیاه نشان می‌دهد. این پدیده به استفاده از خمیر الماس، یک عامل صیقل دهنده رایج که در تجزیه و تحلیل متالوگرافی استفاده می‌شود، نسبت داده می‌شود. پدیده فوق نشان می‌دهد که نواحی سیاه مناطقی هستند که با فضاهای خالی مشخص می‌شوند که در طی فرآیند تحلیل متالوگرافی آلوده و اشغال می‌شوند.

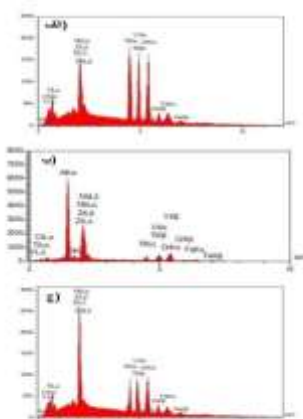
در $(TiZrNbCrV)$ آهن عنصر بدون عنصر آهن (Fe) تنها آلیاژ بدون عنصر آهن (۲) وجود اندازه‌گیری ترکیب آن است. با این حال، جدول (۲) وجود اندازه‌گیری آهن را نشان می‌دهد. طبق تحقیقات قبلی، آلودگی در طول فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به‌عنوان منبع وجود آهن در آلیاژ علت اساسی تأثیر مثبت شناسایی شده است $TiZrNbCrV$ عملیات ساچمه زنی سطح نمونه‌های فولادی در بهبود عمر نسبی نمونه‌ها در آزمون نرخ کرنش آهسته، ایجاد یک لایه



در $TiZrNbFeV$ از آلیاژ FE-SEM شکل (۷): تصاویر بزرگنمایی‌های مختلف: الف)، ب)، ج) تصاویر الکترون ثانویه و د) تصویر الکترون برگشتی.

نقاط (بر اساس درصد اتمی) ذکر شده در تصاویر الکترون برگشتی در شکل‌های ۵ الی ۷ EDS جدول (۲): تجزیه و تحلیل

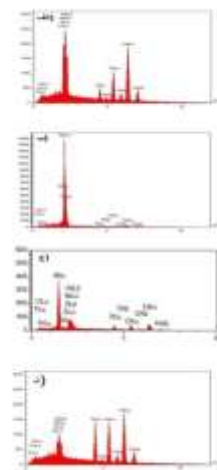
Si	Al	Nb	Zr	Fe	Cr	V	Ti	نقاط
-	-	6.61	12.85	2.81	24.03	25.21	28.49	شکل ۵ (ج) در نقطه A
4.33	71.21	3.6	8.33	0.44	4.52	3.86	3.71	شکل ۵ (ج) در نقطه B
-	-	5.4	36.15	2.92	19.03	17.72	18.78	شکل ۵ (ج) در نقطه C
-	-	22.46	18.71	26.16	22.15	-	10.52	شکل ۶ (الف) در نقطه A
-	-	85.67	5.49	3.55	2.92	-	2.37	شکل ۶ (الف) در نقطه B
2.83	76.17	3.55	5.02	4.21	3.89	-	4.33	شکل ۶ (الف) در نقطه C
-	-	11.46	26.6	23.02	18.09	-	20.83	شکل ۶ (الف) در نقطه D
-	-	21.95	16.71	28.97	-	12.78	19.59	شکل ۷ (د) در نقطه A
-	-	8.14	26.82	24.91	-	23.21	16.92	شکل ۷ (د) در نقطه B
-	-	91.21	4.13	2.2	-	1.32	1.14	شکل ۷ (د) در نقطه C
-	65.62	2.79	9.21	8.56	-	7.98	5.84	شکل ۷ (د) در نقطه D



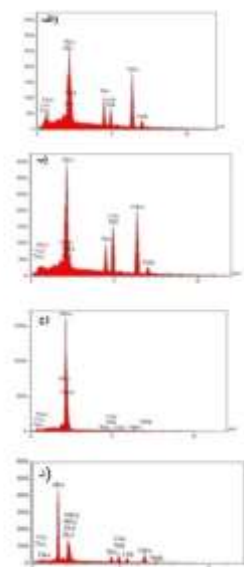
(ج). C. (ب) و B (الف)، A در نقطه $TiZrNbCrV$ آلیاژ EDS شکل (۸): طیف

۵- مراجع

- [1] R. E. Reed-Hill, R. Abbaschian & R. Abbaschian, "Physical metallurgy principles", New York: Van Nostrand, Vol. 17, 1973.
- [2] J. R. Davis, ed, "Alloying: understanding the basics", ASM international. 2001.
- [3] D. Brandt, "Metallurgy fundamentals", Goodheart-Willcox Company, Inc, 1985,
- [4] B. Cantor, "Multicomponent and high entropy alloys", Entropy, vol. 16, no. 9, 2014.
- [5] J. W. Yeh, "Overview of high-entropy alloys", In High-Entropy Alloys Springer, Cham, 2016.
- [6] M. C. Gao, J. W. Yeh, P. K. Liaw & Y. Zhang, "High-entropy alloys", Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [7] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau & S. Y. Chang, "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes", Advanced Engineering Materials, vol. 6, no. 5, 2004.
- [8] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight & A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys", Materials Science and Engineering: A, vol. 375, 2004.
- [9] S. Ranganathan, "Alloyed pleasures: multimetallic cocktails", Current science, 2003.
- [10] J. W. Yeh, "Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys", Jom, vol. 65, no. 12, 2013.
- [11] P. K. Huang, J. W. Yeh, T. T. Shun & S. K. Chen, "Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating", Advanced Engineering Materials, 2004.
- [12] C. Y. Hsu, J. W. Yeh, S. K. Chen & T. T. Shun, "Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl 0.5 Fe alloy with boron addition", Metallurgical and Materials Transactions A, 2004.
- [13] J. W. Yeh, S. J. Lin, T. S. Chin, J. Y. Gan, S. K. Chen, T. T. Shun, C. H. Tsau & S. Y. Chou, "Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements", Metallurgical and Materials Transactions A, 2004.
- [14] T. K. Chen, T. T. Shun, J. W. Yeh & M. S. Wong, "Nanostructured nitride films of multi-



B (الف)، A در نقطه $TiZrNbFeCr$ آلیاژ EDS شکل (۹): طیف D.(د) و C(ج) و (ب)



B (الف)، A در نقطه $TiZrNbFeV$ آلیاژ EDS شکل (۱۰): طیف D.(د) و C(ج) و (ب)

۴- نتیجه گیری

- ۱- ریزساختار آلیاژهای ساخته شده شامل چهار ناحیه برای جزئی (و سایر HCP اصلی، BCC همه آلیاژهای حاوی می باشند Nb فازها)، فضاها خالی و نواحی
- ۲- خنک سازی تدریجی پس از فرآیند تف جوشی منجر به (در هر یک از سه HCP ایجاد درصد کمی از فازهای) آلیاژ مورد بررسی می شود. علاوه بر این، دو تا از آلیاژهای مورد بررسی تشکیل فازهای بین فلزی ناشی از فرآیند خنک سازی مشابه را نشان دادند.

- [25] M. Niinomi, T. Narushima & M. Nakai, "Advances in metallic biomaterials", Heidelberg, DE: Springer, 2015.
- [26] G. Popescu, B. Ghiban, C. A. Popescu, L. Rosu, R. Truscă, I. Carcea, V. Soare, D. Dumitrescu, I. M. Constantin, T. Olaru & B. A. Carlan, "New TiZrNbTaFe high entropy alloy used for medical applications", In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Publishing, 2018.
- [27] J. W. Bae & H. S. Kim, "Towards ferrous medium-entropy alloys with low-cost and high-performance", Scripta Materialia, 2020.
- [28] K. Biswas, J. W. Yeh, P. P. Bhattacharjee & J. T. M. DeHosson, "High entropy alloys: Key issues under passionate debate", Scripta Materialia, 2020.
- [29] H. Naser-Zoshki, A. R. Kiani- Rashid & J. Vahdati-Khaki, "Design of Refractory High-Entropy Alloys to Reduce Weight and Cost", Founding Research Journal, vol. 4, no. 14, pp. 167-173, 2020.
- [30] H. Zhang, Y. Pan & Y. He, "Effects of annealing on the microstructure and properties of 6FeNiCoCrAlTiSi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding", Journal of thermal spray technology, 2011.
- [31] E. P. George, D. Raabe & R. O. Ritchie, "High-entropy alloys", Nature Reviews Materials, 2019.
- [32] B. R. Ke, Y. C. Sun, Y. Zhang, W. R. Wang, W. M. Wang, P. Y. Ma ... & Z. Y. Fu, "Powder metallurgy of high-entropy alloys and related composites: A short review", International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021.
- [33] M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita, T. Nakano, "Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials", Scr. Mater, 2017.
- [34] D. Castro, P. Jaeger, A. Catarina Baptista & J. P. Oliveira, "An Overview of High-Entropy Alloys as Biomaterials", Metals, 2021.
- [35] Y. Iijim, T. Nagase, A. Matsugaki, P. Wang, K. Ameyama & T. Nakano, "Design and development of Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials", Materials and Design, vol. 202, 2021.
- [36] A. Motallebzadeh, N. S. Peighambaroust, S. Sheikh, H. Murakami, S. Guo & D. Canadinc, "Microstructural, mechanical and electrochemical characterization of TiZrTaHfNb and Ti1.5ZrTa0.5Hf0.5Nb0.5 refractory high-entropy element high-entropy alloys by reactive DC sputtering", Surface and Coatings Technology, 2004.
- [15] C. J. Tong, Y. L. Chen, J. W. Yeh, S. J. Lin, S. K. Chen, T. T. Shun, C. H. Tsau & S. Y. Chang, "Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements" Metallurgical and Materials Transactions A, 2005.
- [16] G. U. O. Sheng & C. T. Liu, "Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase", Progress in Natural Science: Materials International, 2011.
- [17] Y. E. H. Jien-Wei, "Recent progress in high entropy alloys", Ann. Chim. Sci. Mat, 2006.
- [18] Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw & Z. P. Lu, "Microstructures and properties of high-entropy alloys", Progress in Materials Science, 2014.
- [19] L. M. Wang, C. C. Chen, J. W. Yeh & S. T. Ke, "The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating Ni_xCo_{0.6}Fe_{0.2}CrySizAlTi_{0.2} high-entropy alloys" Materials Chemistry and Physics, 2011.
- [20] H. Zhang, Y. Pan & Y. He, "Effects of annealing on the microstructure and properties of 6FeNiCoCrAlTiSi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding", Journal of thermal spray technology, vol. 20, no. 5, pp. 1049-1055 2011.
- [21] W. Y. Ching, S. San, J. Brechtel, R. Sakidja, M. Zhang, & P. K. Liaw, "Fundamental electronic structure and multiautomic bonding in 13 biocompatible high-entropy alloys", NPJ Computational Materials, 2020.
- [22] S. P. Wang & J. Xu, "TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties", Materials Science and Engineering: C, 2017.
- [23] T. Nagase, K. Mizuuchi & T. Nakano, "Solidification microstructures of the ingots obtained by arc melting and cold crucible levitation melting in TiNbTaZr medium-entropy alloy and TiNbTaZrX (X= V, Mo, W) high-entropy alloys", Entropy, vol. 21, no. 5, pp. 483.
- [24] A. Vats, N. S. Tolley, J. M. Polak & J. E. Gough, "Scaffolds and biomaterials for tissue engineering: a review of clinical applications", Clinical Otolaryngology & Allied Sciences, vol. 28, no. 3, pp. 165-72, 2003.

"Mechanical, corrosion, and wear properties of biomedical Ti-Zr-Nb-Ta-Mo high entropy alloys", Journal of Alloys and Compounds, 2021.

[46] W. Yang, Y. Liu, Sh. Pang, P. K. Liaw & T. Zhang, "Bio-corrosion behavior and in vitro biocompatibility of equimolar TiZrHfNbTa high-entropy alloy", Intermetallics, 2020.

[47] A. Amigó, A. Vicente, Conrado R. M. Afonso & V. Amigó, "Mechanical Properties and the Microstructure of Ti-35Nb-10Ta-xFe Alloys Obtained by Powder Metallurgy for Biomedical Applications", Metals, 2019.

[48] V. Mayur, G. M. Muralikrishna & B. S. Murty. "High-entropy alloys by mechanical alloying: A review", Journal of Materials Research, 2019.

[49] M. Yousefi, M. Rajabi, A. Reyhani, N. Asgari & Kh. Rahmani, "Investigation of microstructure of pressed and sintered TiZrNbCrV, TiZrNbFeCr, TiZrNbFeV high entropy alloys produced through powder metallurgy and mechanical alloying", Metal Science and Heat treatment, accepted article, 2023.

[۵۰] ن. حسن‌زاده نعمتی، م. بابایی، ع. چیدری، عرفان و د. ملک پڑو، از طریق Zn-4Mn "آلیاژسازی مکانیکی و ساخت قطعات آلیاژی به منظور استفاده در کاشتنی‌های کوتاه‌مدت"، فرآیندهای نوین SPS در مهندسی مواد، سال ۱۶، دوره ۴، صص ۱۷-۲۵، ۱۴۰۱.

[۵۱] م. خدائی، م. مرآتیان، ا. صوابی و م. ح. فتحی، "اثر دمای تف جوشی بر ویژگی‌های کاشتنی تیتانیومی متخلخل تولید شده به روش فضا نگاه‌دارنده جهت استفاده در بازسازی بافت سخت"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۹، دوره ۳، صص ۹-۱، ۱۳۹۴.

۶- پی‌نوشت

- [1] X-Ray Diffraction
- [2] Field Emission Scanning Electron Microscopy
- [3] Hexagonal Closest Packed
- [4] Body-Centered Cubic (BCC) Structure
- [5] Franz Karl Achard
- [6] Yeh et al
- [7] Cantor et al
- [8] Ranganathan
- [9] Popescu et al
- [10] Bae & Kim
- [11] Todai
- [12] Spark Plasma Sintering
- [13] Etching

alloys for biomedical applications", Intermetallics, 2019.

[37] T. Ishimoto, R. Ozasa, K. Nakano, M. Weinmann, Ch. Schnitter, M. Stenzel, A. Matsugaki, T. Nagase, T. Matsuzaka, M. Todai, H. S. Kim & T. Nakano, "Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (Bio-HEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility", Scripta Materialia, 2021.

[38] T. Hori, T. Nagase, M. Todai, A. Matsugaki & T. Nakano, "Development of non-equiatom Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials", Scripta Materialia, 2019.

[39] T. Nagase, Y. Iijima, A. Matsugaki, K. Ameyama & T. Nakano, "Design and fabrication of Ti-Zr-Hf-Cr-Mo and Ti-Zr-Hf-Co-Cr-Mo highentropy alloys as metallic biomaterials", Materials Science & Engineering C, 2020.

[40] J. Shittu, M. Pole, I. Cockerill, M. Sadeghilaridjani, L V. Kumar Reddy, G. Manivasagam, H. Singh, Harpreet S. Grewal, H. Singh Arora & S. Mukherjee, "Biocompatible High Entropy Alloys with Excellent Degradation Resistance in a Simulated Physiological Environment", ACS Appl. Bio Mater, 2020.

[41] Y. Wu, P. K. Liaw & Y. Zhang, "Preparation of Bulk TiZrNbMoV and NbTiAlTaV High-Entropy Alloys by Powder Sintering", Metals, 2021.

[42] Z. Jiří, M. Jaroslav, P. Zdeněk, A. Irena & V. Jaroslav, "Structure And Mechanical Properties Of Tanbhfzrti High Entropy Alloy", Jun Brno, Czech Republic, 2015.

[43] B. Weia, J. Panga, J. Xub, C. Sunb, H. Zhangb, Z. Wang, C. Yu & W. Ke, "Microbiologically influenced corrosion of TiZrNb medium-entropy alloys by Desulfovibrio desulfuricans", Journal of Alloys and Compounds, 2021.

[44] H. Song, S. Lee & K. Lee, "Thermodynamic parameters, microstructure, and electrochemical properties of equiatom TiMoVWCr and TiMoVNbZr high-entropy alloys prepared by vacuum arc remelting", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021.

[45] N. Huaa, W. Wang, Q. Wang, Y. Ye, S. Lin, L. Zhang, Q. Guo, J. Brechtlc & P. K. Liaw,